Journal für praktische Chemie

N. F. Band 147, Heft 6—9 **10. November 1936**

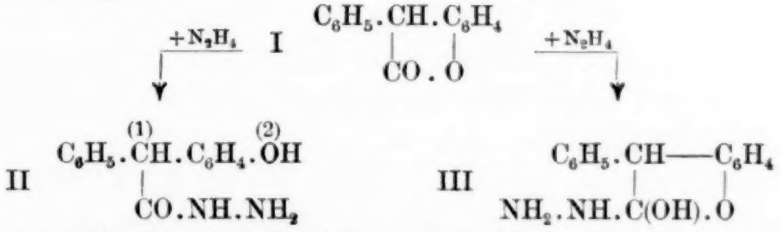
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Lactone

Von **August Darapsky, Heinrich Berger** und **Anton Neuhaus**[1])

(Eingegangen am 16. September 1936)

Das Verhalten von Hydrazin gegen Lactone hat zuerst Wedel[2]) untersucht. Er studierte besonders die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf o-Oxy-diphenylessigsäure-lacton (I) und auf Phthalid und fand, daß dabei Anlagerungsprodukte von Hydrazin an die betreffenden Lactone entstehen. Von den beiden möglichen Formeln (II bzw. III) für den so aus Hydrazinhydrat und o-Oxy-diphenylessigsäure-lacton (I) gewonnenen Körper hält Wedel Formel II für die wahrscheinlichere, da die Verbindung nicht nur von Säuren, sondern wie ein echtes Phenol auch von Alkalien leicht aufgenommen und aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder abgeschieden wird. Die Substanz stellt danach o-Oxy-diphenylessigsäurehydrazid (II) dar und entsteht aus dem Lacton durch Aufnahme von 1 Mol. Hydrazin unter gleichzeitiger Öffnung des Lactonringes.



Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf aliphatische Lactone wurde von Blaise und Luttringer[3]) sowie von

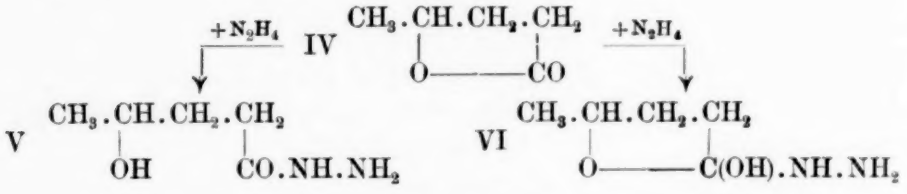
[1]) Vgl. Anton Neuhaus, Inaug.-Diss., Köln 1928. Druck von Robert Noske, Borna-Leipzig, 1929.

[2]) Ber. **33**, 766 (1900).

[3]) Compt. rend. **140**, 790 (1905); Bull. soc. chim. (3) **33**, 1095 (1905).

Blaise und Köhler[1]) ausführlich untersucht. Sie nennen die so erhaltenen Verbindungen Hydrazinlactone und erblicken in ihnen im Gegensatz zu Wedel keine normalen Hydrazide der entsprechenden Oxysäuren, sondern unter Erhaltung des Lactonringes entstandene einfache Anlagerungsprodukte von Hydrazin an die Carbonylgruppe.

Um zu entscheiden, welche der beiden Auffassungen dem tatsächlichen Verhalten der betreffenden Verbindungen am besten Rechnung trägt, haben wir die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Lactone einer erneuten Untersuchung unterzogen. Wir stellten zunächst aus Valerolacton (IV) das schon von Blaise und Luttringer[2]) beschriebene Hydrazinlacton nochmals dar und reinigten das Produkt durch Destillation i. V. Während nach den Angaben dieser Forscher Hydrazinlactone so leicht Hydrazin abspalten, daß mit Benzaldehyd sofort Benzaldazin entsteht, erhielten wir aus dem Valerolactonderivat durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd, ohne daß dabei Hydrazin austrat, eine rein weiße Benzalverbindung von der erwarteten Zusammensetzung. Die Substanz zeigt also durchaus das Verhalten eines primären Säurehydrazids und dürfte somit im Sinne von Wedel als γ-Oxy-n-valeriansäurehydrazid (V) und nicht als Hydrazin-γ-methylbutyro-lacton (VI) zu betrachten sein.



Als primäres Säurehydrazid sollte die Substanz endlich mit salpetriger Säure das zugehörige Azid liefern; doch ließ sich dieses dabei nicht isolieren.

In Anbetracht der handlicheren Natur der aromatischen Säureazide durfte man hoffen, aus dem oben erwähnten o-Oxydiphenylessigsäure-hydrazid (II) auch ein faßbares Azid zu erhalten. Nach Wedel[3]) soll allerdings salpetrige Säure auf

[1]) Bull. soc. chim. (4) **7**, 410 (1910).
[2]) Bull. soc. chim. (3) **33**, 1097 (1905).
[3]) Ber. **33**, 770 (1900).

das Hydrazid nicht einwirken. Wir aber erhielten aus dem Hydrazid in verdünnter salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit ein klebriges, explosives Azid (VII), das bei der Verseifung mit Natronlauge Natrium-azid lieferte und mit Anilin in das zugehörige Anilid (VIII) überging. Das Azid ist freilich nur wenig beständig. So lieferte es beim Erwärmen in Benzol sowie auch schon bei kurzem Stehen der Acetonlösung mit Wasser unter Austritt von Stickstoffwasserstoff das Lacton (I) wieder zurück. Dieses bildete sich auch beim Kochen des Azids mit Alkohol neben dem normalen Urethan (IX). Das so erhaltene Produkt gab nämlich beim Erhitzen mit Natronlauge außer o-Oxy-diphenylessigsäure infolge Hydrolyse des vorhandenen Urethans auch α-Amino-o-oxy-diphenylmethan oder o-Oxy-benzhydryl-amin (X), das auf anderem Wege bereits von Cohn[1]) dargestellt wurde.

VII $C_6H_5.\overset{(1)}{C}H.C_6H_4.\overset{(2)}{O}H$ mit $CO.N_3$

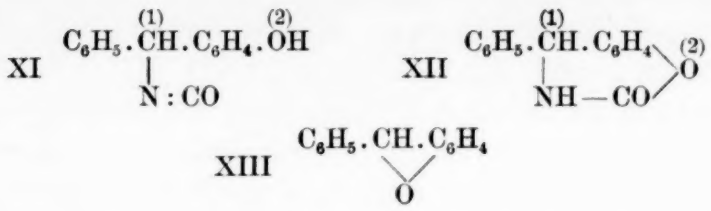
VIII $C_6H_5.\overset{(1)}{C}H.C_6H_4.\overset{(2)}{O}H$ mit $CO.NH.C_6H_5$

IX $C_6H_5.\overset{(1)}{C}H.C_6H_4.\overset{(2)}{O}H$ mit $NH.CO_2C_2H_5$

X $C_6H_5.\overset{(1)}{C}H.C_6H_4.\overset{(2)}{O}H$ mit NH_2

Beim Aufbewahren verwandelte sich das klebrige Azid (VII) unter Stickstoffentwicklung allmählich in ein festes Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 219° schmolz und die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}O_2N$ zeigte. Die Bildung dieses Körpers ist wohl so zu erklären, daß das Azid unter Stickstoffentwicklung zunächst in das Isocyanat (XI) übergeht und dieses sich darauf unter Wanderung eines Wasserstoffatoms und Ringschluß in o-Oxy-benzhydryl-carbaminsäure-anhydrid (XII) umlagert. Auffallend ist nur im Vergleich mit analog gebauten, von Lindemann und Schultheis[2]) dargestellten Verbindungen die Beständigkeit obigen Körpers gegen Natronlauge. Die Substanz wurde nämlich selbst beim Kochen damit nicht angegriffen, ließ sich aber mit Salzsäure in o-Oxy-benzhydryl-amin (X) und Cyclophenylen-benzyliden-oxyd (XIII), ein weiteres Umwandlungsprodukt dieses Amins[3]), überführen.

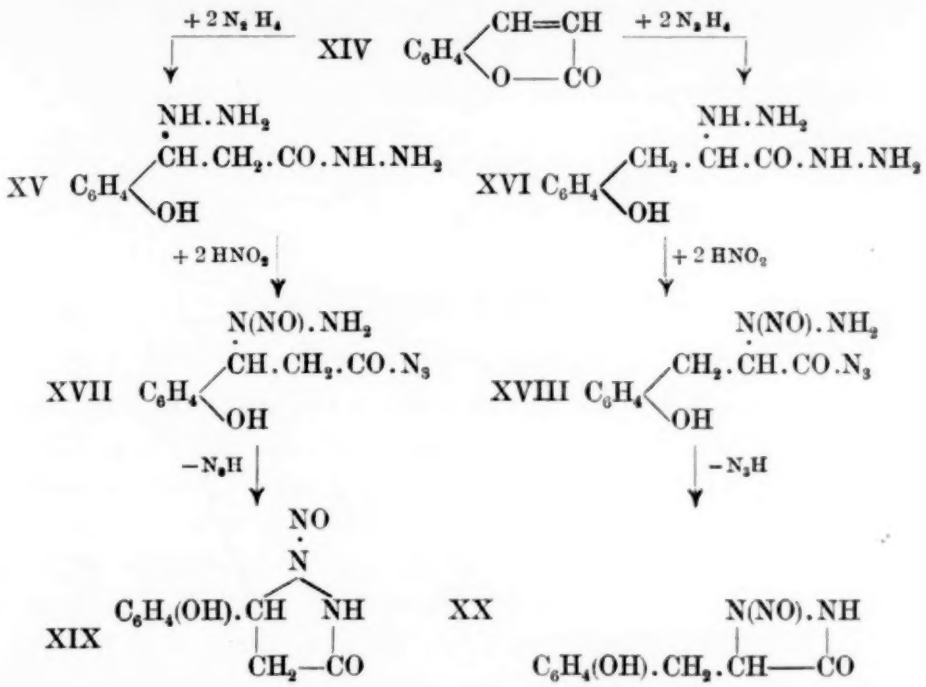
[1]) Monatsh. **15**, 655 (1894). [2]) Ann. Chem. **464**, 239 (1928).
[3]) Vgl. Cohn, Monatsh. **16**, 273 (1895).



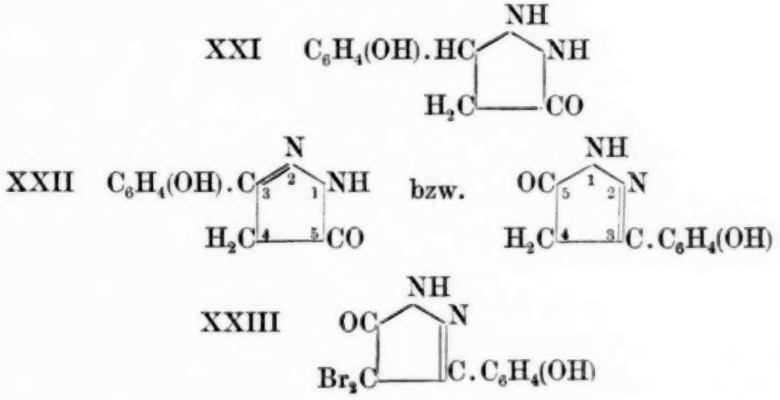
Einen besonders interessanten Verlauf nahm die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf ein ungesättigtes Lacton, das Cumarin (XIV). Durch unmittelbares Erhitzen der Komponenten erhielten zwar auch wir gleich Wedel[1]) nur ein gelbes, öliges Produkt. Beim Arbeiten in alkoholischer Lösung dagegen entstand ein weißer, gut krystallisierter Körper vom Schmp. 127—128°. Dieser besaß aber nicht die erwartete Zusammensetzung eines o-Cumarsäure-hydrazids, sondern enthielt 1 Mol. Hydrazin mehr und lieferte mit Benzaldehyd eine Dibenzalverbindung. In der Substanz waren somit zwei primäre Hydrazinogruppen enthalten; das zweite Mol. Hydrazin mußte sich also an die Kohlenstoffdoppelbindung addiert haben. Von den beiden hiernach möglichen Formeln (XV bzw. XVI) eines β- bzw. α-Hydrazino-o-hydrocumarsäure-hydrazids besitzt erstere von vornherein die größere Wahrscheinlichkeit, da nach den Beobachtungen von Posner und Hess[2]) die Einwirkung von Hydroxylamin auf Cumarin gleichfalls zu einer β-Verbindung führt. Einen sicheren Beweis für Formel XV konnten wir durch das Verhalten gegen salpetrige Säure erbringen. Man sollte dabei eigentlich die Bildung eines Nitroso-azids (XVII oder XVIII) erwarten. Statt dessen entstand unter Austritt von Stickstoffwasserstoff ein nicht explosiver, ganz beständiger Körper, für den wiederum zwei Formeln (XIX oder XX) mit einem 5- oder 4-gliedrigen Ring in Frage kommen.

Die besonders leichte Entstehung von 5-gliedrigen Ringen und die Ähnlichkeit im Verhalten unseres Körpers mit dem von Muckermann[3]) aus Zimtsäurehydrazid und salpetriger Säure erhaltenen 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon lassen keinen Zweifel daran, daß 1-Nitroso-5-o-oxyphenyl-3-pyrazolidon (XIX) vorliegt. Auch unsere Verbindung besaß ausgesprochen saure

[1]) Ber. **33**, 770 (1900).
[2]) Ber. **46**, 3816 (1913).
[3]) Dies. Journ. (2) **83**, 513 (1911).



Eigenschaften und gab ein gut charakterisiertes Ammonium- und Silbersalz. Mit Brom entstand endlich das erwartete Dibrompyrazolon. Das Nitrosopyrazolidon (XIX) geht dabei vermutlich unter Abspaltung der Nitrosogruppe zunächst in das zugehörige 3- oder 5-Pyrazolidon (XXI) über, dieses wird sodann durch Brom zum Pyrazolon (XXII) oxydiert und letzteres schließlich durch weiteres Brom in 3-o-Oxyphenyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon (XXIII) umgewandelt.



Versuche, das Dibrompyrazolon (XXIII) zur Identifizierung noch auf einem anderen Wege darzustellen, nämlich durch

Bromierung von fertigem 3-o-Oxyphenyl-5-pyrazolon, das aus o-Oxybenzoyl-essigester und Hydrazinhydrat erhältlich sein mußte, führten zu keinem Ergebnis, da es nicht gelang, den erforderlichen o-Oxybenzoyl-essigester analog dem Benzoyl-essigester durch Kondensation von Salicylsäureester und Essigester mit Natrium zu gewinnen.

Beschreibung der Versuche.

γ-Oxy-n-valeriansäure-hydrazid (V)

Das erforderliche Valerolacton wurde nach den Angaben von Fittig und Wolff[1]) sowie von Neugebauer[2]) aus Lävulinsäure (E. de Haen) durch Reduktion mit Natriumamalgam dargestellt und zeigte den angegebenen Sdp. 206°.

Zur Überführung in γ-Oxy-n-valeriansäure-hydrazid wurden 4 g Valerolacton in 40 ccm Alkohol gelöst, 2 g Hydrazinhydrat hinzugefügt und 8 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der zurückbleibende farblose Syrup unter vermindertem Druck bei 12 mm fraktioniert. Zunächst ging bei 30—40° noch etwas unverändertes Hydrazinhydrat über, dann stieg die Temperatur schnell auf 100° an. Es wurden 2 Fraktionen gesondert aufgefangen, die eine von 100—110° und die andere von 110—120°, die beide zu einer schneeweißen Masse erstarrten und die gleichen Eigenschaften zeigten. Das so erhaltene Hydrazid wurde aus wenig warmem Chloroform umkrystallisiert. Die Substanz bildete danach feine Nadeln vom Schmp. 65°; Ausbeute: 3 g. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, desgleichen in heißem Chloroform, dagegen unlöslich in Äther, Benzol und Aceton.

0,1577, 0,1228 g Subst.: 0,2650, 0,2037 g CO_2, 0,1304, 0,1002 g H_2O. — 0,1680, 0,1445 g Subst.: 30,8 (21°, 756 mm), 26,7 (22°, 757 mm) ccm N.

$C_5H_{12}O_2N$ (132,11)	Ber. C 45,45	H 9,09	N 21,21
	Gef. „ 45,8, 45,2	„ 9,3, 9,1	„ 21,2, 21,3

Die gleiche Verbindung haben bereits Blaise und Luttringer[3]) durch Eindampfen von Valerolacton und Hydrazin-

[1]) Ann. Chem. **208**, 104 (1881).
[2]) Ann. Chem. **227**, 101 (1885).
[3]) Bull. soc. chim. [3] **33**, 1097 (1905).

hydrat auf dem Wasserbade und Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Essigester dargestellt und als Hydrazin-γ-methylbutyro-lacton beschrieben; nur fanden sie den Schmelzpunkt etwas niedriger, nämlich schon bei 61—62°.

Benzalverbindung. Schied sich beim Schütteln einer verdünnten wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd nach mehrstündigem Stehen als weißer, flockiger Niederschlag ab und wurde aus heißem Benzol umkrystallisiert. Löslich in der Wärme in Benzol, Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther. Schmp. 95°.

0,1345, 0,1642 g Subst.: 0,3221, 0,3944 g CO_2, 0,0883, 0,1094 g H_2O. — 0,1049, 0,1198 g Subst.: 11,7 (23°, 764 mm), 13,2 (22°, 765 mm) ccm N.

$C_{12}H_{16}O_2N_2$ (220,14)	Ber. C 65,45	H 7,27	N 12,73
	Gef. „ 65,3, 65,5	„ 7,4, 7,5	„ 12,9, 12,8

Einwirkung von salpetriger Säure. Das Hydrazid wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und unter Eiskühlung eine konz. Lösung von Natriumnitrit tropfenweise hinzugegeben. Es trat lebhafte Gasentwicklung ein, ein Niederschlag fiel jedoch nicht aus. Die Flüssigkeit wurde mehrmals mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein brauner, schmieriger Rückstand, der, auf dem Spatel erhitzt, ruhig abbrannte. Das Produkt gab ferner beim Erwärmen mit Natronlauge und nachherigem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure keinen Stickstoffwasserstoff. Das erwartete γ-Oxy-valeriansäure-azid ließ sich nicht fassen.

o-Oxy-diphenylessigsäure-lacton (I)

Das Lacton wurde nach den Angaben von Bistrzycki und Flatau[1]) aus 100 g Mandelsäure (5 Teile), 86 g Phenol (7 Teile) und 250 g 73%iger Schwefelsäure (20 Teile) durch 4-stündiges Erhitzen im Ölbad bis auf 125° dargestellt und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, wie angegeben, bei 113—114°. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 50 g. Das Lacton reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung.

Eine Probe Lacton wurde in 2-fach normaler Natronlauge gelöst und nach kurzem Erwärmen angesäuert. Dabei fiel o-Oxy-diphenyl-essigsäure ölig aus. Nach $^1/_2$-tägigem Stehen wurde sie krystallin. Schmp. 87°. Bistrzycki und

[1]) Ber. 28, 989 (1895); 30, 124 (1897).

Flatau[1]) fanden 85—87°. Einige Gramm der Säure wurden mit konz. Salzsäure $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Es bildete sich dabei das Lacton zurück, das nach dem Umlösen aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Beim Anreiben der Säure mit konz. Salzsäure und 1-tägigem Stehen trat dagegen keine Lactonbildung ein.

o-Oxy-diphenylessigsäure-hydrazid (II)

20 g Lacton wurden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 20 g Hydrazinhydrat kurze Zeit am Rückflußkühler gekocht. Das Hydrazid fiel dabei in Nadeln aus. Aus viel Alkohol umkrystallisiert, zeigten sie einen Schmp. 220° u. Zers., wie ihn auch Wedel[2]) fand.

0,1741 g Subst.: 0,4419 g CO_2, 0,0919 g H_2O. — 0,1162 g Subst.: 9,05 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ (242,12)	Ber. C 69,42	H 5,78	N 11,57
	Gef. „ 69,2	„ 5,9	„ 11,6

Beim Kochen mit Säuren spaltet sich das Hydrazid in Lacton und Hydrazinsalz. Das Hydrazid wurde mit konz. Salzsäure 5 Minuten erwärmt. Das Lacton schied sich als bald erstarrendes Öl ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol hatte es den Schmp. 113°. Im salzsauren Filtrat ließ sich mit Benzaldehyd Hydrazinchlorid nachweisen.

Schon beim Stehen in der Kälte spaltet selbst verdünnte Salzsäure aus dem Hydrazid Hydrazin ab. Aus der Lösung des salzsauren Hydrazids fiel nach kurzem Stehen ein weißer Körper aus, der sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als Lacton erwies. Die Abspaltung des Hydrazins gelingt auch mit verdünnter Essigsäure in der Wärme.

o-Oxy-diphenylessigsäure-azid (VII)

5 g Hydrazid wurden mit 25 ccm 2-fach normaler Salzsäure übergossen und die Lösung mit 200 ccm Eiswasser verdünnt. Dazu ließ man 2,1 g Natriumnitrit, das in 50 ccm Wasser gelöst war, tropfen. Es schied sich sofort ein weißer, schmierig werdender Körper ab, der sich zu Klumpen zusammenballte. Gleichzeitig war Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure

[1]) Ber. **28**, 990 (1895).
[2]) Ber. **33**, 767 (1900).

wahrnehmbar. Eine Probe des Körpers verbrannte in der Flamme unter lebhaftem Sprühen. Eine andere Probe wurde mit Natronlauge gekocht, angesäuert und destilliert; das Destillat gab mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silberazid, der beim Erhitzen explodierte. Die Substanz war demnach das erwartete o-Oxydiphenylessigsäureazid. Durch Filtration ließ sich das Azid nicht isolieren, da die Poren des Filters sofort verstopft waren. Mehrere Male zersetzte sich die Masse auch auf dem Filter unter heftiger Rauchentwicklung, wobei nur wenig einer braunschwarzen, kohligen Masse zurückblieb. Versuche, das Azid aus Äther zu krystallisieren, schlugen gleichfalls fehl; es hinterblieb nur eine klebrige Masse.

Zersetzung des o-Oxy-diphenylessigsäure-azids beim Kochen in Benzol

10 g Hydrazid wurden mit wenig Wasser fein zerrieben und 2 Minuten mit 100 ccm 2-fach normaler Salzsäure geschüttelt. Dann wurde sofort mit 600 ccm Eiswasser verdünnt und schnell vom Ungelösten abgesaugt. Die klare Lösung wurde mit 200 ccm Benzol versetzt und 42 ccm einer 10%igen Natriumnitritlösung unter Rühren hinzugefügt, wobei das Azid schnell und vollständig in das Benzol überging. Das abgetrennte Benzol wurde rasch mit Natriumsulfat getrocknet und dann zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren von etwa 150 ccm fielen aus dem Rückstand ungefähr 7 g Krystalle aus, die sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht reinigen ließen. Schmp. 113—114°. Nach Analyse und Eigenschaften lag o-Oxy-diphenylessigsäure-lacton vor.

0,1452 g Subst.: 0,4249 g CO_2, 0,0654 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_2$ (210) Ber. C 80,00 H 4,76 Gef. C 79,8 H 5,0

Beim Kochen mit Hydrazinhydrat gab der Körper wieder das Hydrazid vom Schmp. 220°.

o-Oxy-diphenylessigsäure-anilid (VIII)

Eine wie oben aus 10 g Hydrazid bereitete trockne Benzollösung des Azids wurde mit 3,7 g Anilin versetzt und nach einigem Stehen das Benzol teilweise abgedampft. Dabei fiel das Anilid in Krystallen aus, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 175° schmolzen.

0,2280 g Subst.: 9,2 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N$ (303,14) Ber. N 4,62 Gef. N 4,7

Cramer[1]) stellte das Anilid der o-Oxy-diphenylessigsäure aus dem Lacton mit Anilin dar. Er fand einen Schmelzpunkt von 143—146°. Das nach seiner Vorschrift von uns dargestellte Präparat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 175°. Auch der Mischschmelzpunkt lag bei 175°.

0,2452 g Subst.: 10,5 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N$ (303,14) Ber. N 4,62 Gef. N 4,9

Zersetzung des o-Oxy-diphenylessigsäure-azids in wäßriger Acetonlösung

Das Azid wurde wie oben, aber ohne Zugabe von Benzol dargestellt. Die ausgeschiedenen Klumpen wurden durch Drücken mit einem Glasstab möglichst von anhaftendem Wasser befreit, in Aceton gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach $^1/_2$-stündigem Stehen krystallisierte ein Körper aus, der nach dem Umlösen aus Alkohol bei 114° schmolz und mit Hydrazinhydrat ein Hydrazid vom Schmp. 220° lieferte. Es lag somit o-Oxy-diphenylessigsäure-lacton vor.

o-Oxy-diphenylessigsäure-azid und Äthylalkohol

Aus 10 g Hydrazid frisch dargestelltes Azid wurde, wie bei dem vorigen Versuch, durch Ausdrücken mit einem Glasstab von dem eingeschlossenen Wasser möglichst befreit und dann in etwa 30 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst. Nach kurzem Stehen fiel ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 114° schmolz und somit das Lacton darstellte.

Beim Eindunsten des alkoholischen Filtrats blieb eine Substanz zurück, die unscharf gegen 208° schmolz und sich durch Krystallisation nicht reinigen ließ. Nach dem Verhalten des Produktes lag ein Gemisch verschiedener Verbindungen vor. Neben dem Lacton und Spuren einer hochschmelzenden, nicht näher untersuchten Verbindung war darin auch das erwartete Urethan (IX) enthalten, da beim Kochen mit Natronlauge außer o-Oxy-diphenylessigsäure auch das zugehörige Amin entstand.

[1]) Ber. **31**, 2815 (1898).

Ein Teil der Substanz wurde mit konz. Salzsäure 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei sammelte sich im Kühler eine geringe Menge eines Sublimats, das als Lacton erkannt wurde. Das meiste wurde von der Salzsäure nicht angegriffen.

Ein anderer Teil der Substanz wurde mit verdünnter Natronlauge kurz aufgekocht. Dabei löste sich fast alles bis auf einen ganz geringen Rest von kleinen Nadeln, die bei 206° eine rote Schmelze lieferten. Zu einer näheren Untersuchung reichte die Menge nicht aus. Die alkalische Lösung wurde nun mit Salzsäure übersättigt. Dabei fiel ein Öl aus, das bald erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die Substanz bei 87°. Es handelte sich demnach um o-Oxy-diphenylessigsäure. Das salzsaure Filtrat wurde genau neutralisiert. Es fiel ein Öl aus, das nach einigem Reiben und Stehen fest wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz die Substanz bei 102°. Danach konnte es sich um das auf anderem Wege von Cohn[1]) dargestellte α-Amino-o-oxy-diphenyl-methan oder o-Oxy-benzhydryl-amin handeln. Zu einer Analyse reichte die Menge nicht aus. Dagegen ließen sich das Oxalat und das Dibenzoat darstellen, von denen ersteres bei 214° und letzteres bei 176° in Übereinstimmung mit den Angaben von Cohn schmolzen.

Selbstzersetzung des o-Oxy-diphenylessigsäure-azids: Bildung von o-Oxy-benzhydryl-carbaminsäure-anhydrid (XII)

Aus 10 g Hydrazid wie oben dargestelltes Azid wurde durch Ausdrücken mit einem Glasstab möglichst vom Wasser befreit, auf Ton gestrichen und 3 Tage im Vakuumexsiccator stehen gelassen. Die Substanz blähte sich dabei auf und ging allmählich in einen festen Körper über. Dieser ließ sich aus Alkohol oder Aceton leicht umkrystallisieren. Die so erhaltenen feinen, weißen Nadeln schmolzen scharf bei 219° und waren in Alkalien wie in Säuren völlig unlöslich. Analysen und Molekulargewichtsbestimmung nach Rast führten zu der Formel $C_{14}H_{11}O_2N$.

[1]) Monatsh. Chem. **15**, 665 (1894).

0,1565, 0,1548 g Subst.: 0,4300, 0,4228 g CO_2, 0,0714, 0,0702 g H_2O. — 0,2700, 0,2321 g Subst.: 14,2 (19°, 760 mm), 12,8 (20°, 760 mm) ccm N.

$C_{14}H_{11}O_2N$ (225,09)	Ber.	C 74,66	H 4,88	N 6,20
	Gef.	„ 74,9, 74,5	„ 5,1, 5,1	„ 6,1, 6,4

0,0119 g Subst. gaben, in 0,1740 g Campher gelöst, eine Schmelzpunktserniedrigung von 12°.

Mol.-Gew. Ber. 225,09 Gef. 228

Spaltung mit Salzsäure. 3 g Substanz wurden mit konz. Salzsäure 15 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei zur Erhöhung der Löslichkeit einige Kubikzentimeter Alkohol zugefügt wurden. Die Substanz ging nach und nach in Lösung. Allmählich schied sich ein braunes Harz ab. Beim Stehen über Nacht fiel ein krystalliner Niederschlag aus. Die Flüssigkeit und der Niederschlag wurden von dem an den Wänden klebenden Harze abgegossen und letzteres erneut mit Salzsäure gekocht. Dabei ging aber nur noch ganz wenig in Lösung. Die Krystalle wurden abfiltriert, mit konz. Salzsäure gewaschen und in wenig Wasser gelöst. Beim Eindunsten der Lösung i. V. krystallisierten große Würfel aus. Im Vakuumexsiccator begannen die Krystalle nach kurzer Zeit zu verwittern. Sie waren dann in Wasser nicht mehr löslich. Schmp. 102°.

Aus der salzsauren Lösung fiel auf Zusatz von Natronlauge ein Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den gleichen Schmp. 102° zeigte. Die Substanz erwies sich als das bereits bekannte[1]) o-Oxy-benzhydrylamin (X). Obige aus der salzsauren Lösung zuerst erhaltenen Krystalle stellten das Hydrochlorid des Amins dar, das schon im Exsiccator Salzsäure abgibt und in das freie Amin übergeht.

0,1119 g Subst.: 6,8 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{13}H_{13}ON$ (199,1) Ber. N 7,03 Gef. N 7,0

Zur Identifizierung wurde noch die Dibenzoylverbindung hergestellt. Sie zeigte den angegebenen Schmp. 176°.

Das braune Harz löste sich leicht in Natronlauge. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel ein pulvriger Niederschlag aus, der unscharf zwischen 170—210° schmolz. Er ließ sich in eine Acetylverbindung vom Schmp. 180—190° und eine Benzoylverbindung vom Schmp. 150—190° überführen. Nach diesen

[1]) Cohn, Monatsh. Chem. **15**, 665 (1894).

Eigenschaften handelt es sich wohl um das zuerst von Cohn[1]) beschriebene Cyclophenylenbenzylidenoxyd (XIII).

Bei dem Versuch, o-Oxy-benzhydryl-carbaminsäure-anhydrid durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge zu spalten, trat bald Lösung ein. Aus dieser ließ sich nur obiges Cyclophenylenbenzylidenoxyd isolieren.

β-Hydrazino-o-hydrocumarsäure-hydrazid (XV)

Eine Lösung von 20 g Cumarin in 100 ccm heißem absolutem Alkohol wurde portionsweise mit 13,6 g Hydrazinhydrat versetzt, wobei jeweils lebhaftes Aufkochen eintrat. Die Mischung wurde noch 2—3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt; sie färbte sich dabei tiefgelb. Beim Eindunsten im Vakuumexsiccator erstarrte der Rückstand fast völlig zu einer weißen Masse. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden weiße Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 128—129°. Die Substanz ist schon in der Kälte leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aceton und unlöslich in Äther. Bei längerem Aufbewahren färbt sich die Verbindung gelblich-rot.

0,1548, 0,1309 g Subst.: 0,2914, 0,2447 g CO_2, 0,0947, 0,0794 g H_2O. — 0,1727, 0,1385 g Subst.: 39,4 (22°, 758 mm), 31,2 (20°, 763 mm ccm N.

$C_9H_{14}O_2N_4$ (210,14)	Ber. C 51,45	H 6,66	N 26,60
	Gef. „ 51,2, 51,3	„ 6,8, 6,8	„ 26,4, 26,4

Läßt man bei obiger Darstellung die alkoholische Lösung vor dem Eindunsten im Vakuumexsiccator längere Zeit stehen, so nimmt sie allmählich eine intensiv rote Farbe an. Beim Eindampfen erhält man nicht mehr das weiße Hydrazid, sondern eine gelbe, halbfeste Masse. Beim Kochen des Rückstands mit Äther schied sich aus der Lösung nur Cumarin in weißen Krystallen vom Schmp. 67° ab. Auch durch direkte Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Cumarin entstand eine gelbe, zähe Masse. Diese wurde wohl im Exsiccator annähernd fest, beim Stehen an der Luft aber sofort wieder schmierig. Auch mit Hilfe von Lösungsmitteln waren daraus keine Krystalle zu erhalten.

---

[1]) Monatsh. Chem. **16**, 271 (1895).

Spaltung mit Salzsäure. Obiges Hydrazid vom Schmelzpunkt 128—129° wurde ungefähr 2 Stunden mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Die ausgeschiedene Substanz wurde abfiltriert und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle erwiesen sich durch den Schmelzpunkt 67° als Cumarin. Aus dem salzsauren Filtrat schieden sich beim Eindampfen weiße Nadeln ab, die als Hydrazindichlorid identifiziert wurden und genau bei 198° schmolzen.

Dibenzalverbindung. Schied sich aus einer Lösung des Hydrazids in viel Wasser beim Schütteln mit Benzaldehyd nach kurzer Zeit als schneeweißer, flockiger Niederschlag ab und wurde aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 141°.

0,1427, 0,1614 g Subst.: 0,3728, 0,4227 g CO_2, 0,0768, 0,0836 g H_2O. — 0,1274 g Subst.: 15,7 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{23}H_{22}O_2N_4$ (386,20)	Ber.	C 71,50	H 5,69	N 14,50
	Gef.	„ 71,3, 71,4	„ 5,9, 5,8	„ 14,4

1-Nitroso-5-o-oxyphenyl-3-pyrazolidon (XIX)

2 g β-Hydrazino-o-hydrocumarsäure-hydrazid wurden in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und langsam unter Eiskühlung eine konz. Lösung von 1,5 g Natriumnitrit hinzutropfen gelassen. Aus der anfangs klaren Flüssigkeit schied sich allmählich unter gleichzeitiger Gasentwicklung ein dunkelgelber Niederschlag ab, der abgesaugt und getrocknet wurde. Das Filtrat zeigte starken Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure, die durch Abdestillieren und Fällen des Destillats mit Silbernitrat als explosives Silberazid identifiziert wurde. Der obige dunkelgelbe Niederschlag ließ sich aus viel heißem Alkohol umkrystallisieren. Man erhielt so braungelbe Nadeln, die bei 126° schmolzen. Löslich in heißem Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und Äther.

0,1431, 0,1152 g Subst.: 0,2765, 0,2197 g CO_2, 0,0574, 0,0441 g H_2O. — 0,1471, 0,1866 g Subst.: 25,4 (21°, 763 mm), 32,9 (22°, 758 mm) ccm N.

$C_9H_9O_3N_3$ (207,09)	Ber.	C 52,17	H 4,35	N 20,29
	Gef.	„ 52,3, 52,0	„ 4,5, 4,3	„ 20,1, 20,4

Ammoniumsalz. Hinterblieb beim Eindunsten der ammoniakalischen Lösung des Nitrosopyrazolidons im Vakuumexsiccator als gelber, fester Rückstand. Schmp. 132° u. Zers.

0,1258 g Subst.: 0,2216 g CO_2, 0,0610 g H_2O. — 0,1661 g Subst: 35,9 ccm N (21°, 753 mm).

$C_9H_{12}O_3N_4$ (224,28)	Ber.	C 48,21	H 5,32	N 25,00
	Gef.	„ 48,0	„ 5,4	„ 24,9

Silbersalz. Fiel aus einer verdünnten wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als weißer, flockiger Niederschlag aus. Am Licht färbte sich die Substanz dunkelbraun.

0,2142 g Subst.: 0,0724 g Ag.

$C_9H_9O_3N_3Ag$ (314,97)	Ber. Ag 34,40	Gef. Ag 33,9

3-o-Oxyphenyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon (XXIII)

3 g 1-Nitroso-5-o-oxyphenyl-3-pyrazolidon wurden unter guter Kühlung mit 30 ccm Eisessig angerührt und eine Lösung von 3,5 g Brom in 6 ccm Eisessig langsam zutropfen gelassen. Unter Erwärmung ging die Substanz mit roter Farbe in Lösung. Auf Zusatz von viel Wasser schied sich das gebildete Dibrompyrazolon als citronengelber Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden gelbe Nadeln erhalten vom Schmp. 178°. Die Substanz ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge und scheidet sich aus der alkalischen Lösung mit Säuren unverändert wieder aus.

0,1488 g Subst.: 0,1752 g CO_2, 0,0264 g H_2O. — 0,1427 g Subst.: 10,1 ccm N (23°, 759 mm). — 0,1394 g Subst.: 0,0829 g AgBr (nach Pringsheim).

$C_9H_6O_2N_2Br_2$ (333,90)	Ber.	C 32,33	H 1,79	N 8,08	Br 47,90
	Gef.	„ 32,1	„ 2,0	„ 8,2	„ 48,2

Versuch zur Darstellung von o-Oxybenzoyl-essigsäure-äthylester,

$C_6H_4(OH).CO.CH_2.CO_2C_2H_5$

77 g Salicylsäuremethylester und 88 g Essigsäureäthylester wurden mit 23 g Natrium 24 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 60 g Eisessig hinzugefügt und dann mit 500 ccm Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene braune Öl wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und dem Verdampfen des Äthers unter vermindertem Druck destilliert. Es wurden bei 12 mm folgende Fraktionen aufgefangen: bis 80°, von 80—90°,

von 90—100°, von 100—102° und von 102—125°. Die beiden ersten Fraktionen zeigten deutlichen Geruch nach Acetessigester. Die drei letzten Fraktionen, welche den gesuchten o-Oxybenzoylessigester enthalten konnten, wurden einzeln mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erwärmt. Etwa vorhandener o-Oxybenzoylessigester hätte dabei in 3-o-Oxyphenyl-5-pyrazolon übergehen müssen. Die einzelnen Fraktionen lieferten so zwar weiße Krystalle, die sich aber nach dem Umlösen aus heißem Alkohol durch ihren Schmelzpunkt 145° als Salicylsäurehydrazid[1]) erwiesen. Die drei letzten Fraktionen enthielten somit vorwiegend unveränderten Salicylsäureester, der mit Hydrazinhydrat einfach in das zugehörige Hydrazid überging.

[1]) Struve u. Radenhausen, dies. Journ. (2) **52**, 239 (1895).

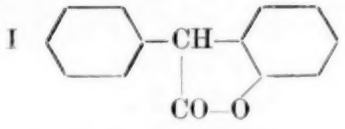
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

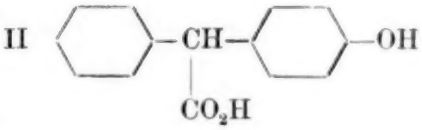
Abbau der p-Oxy-diphenylessigsäure zu p-Oxy-benzhydrylamin

Von **August Darapsky** und **Heinrich Berger**

(Eingegangen am 16. September 1936)

Bei der Darstellung des o-Oxy-diphenylessigsäure-lactons (I) nach den Angaben von Bistrzycki und Flatau[1]) durch Kondensation von Mandelsäure mit Phenol in Gegenwart von Schwefelsäure fällt als Nebenprodukt p-Oxy-diphenylessigsäure (II) an. Auf 39% Lacton erhält man so meist etwa 27% p-Oxy-diphenylessigsäure.



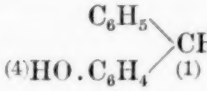


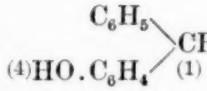
Da die Einwirkung von Hydrazin auf das Lacton der o-Oxy-diphenylessigsäure Neuhaus und uns[2]) zu interessanten Ergebnissen geführt hatte, erschien es lohnend, auch p-Oxy-diphenylessigsäure nach gleicher Richtung hin zu untersuchen.

Die Säure wurde dazu zunächst durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure in den bereits bekannten Äthylester[3]) vom Schmp. 92° übergeführt. Dieser ist, wie wir fanden, i. V. unzersetzt destillierbar. Der Ester gab beim Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung unschwer das zugehörige Hydrazid (III) vom Schmp. 194—197°. In Gegensatz zum o-Oxy-diphenylessigsäure-hydrazid, das mit Säuren äußerst leicht Hydrazinsalz abspaltet, ist jenes Hydrazid gegen konz. Salz-

[1]) Ber. **28**, 989 (1895); **30**, 124 (1897).
[2]) Vgl. die vorangehende Abhandlung.
[3]) Vorländer, Ber. **44**, 2474 (1911).

säure in der Kälte beständig und wird von verdünnter Salzsäure sogar beim Kochen nicht angegriffen. Das Hydrazid lieferte mit Natriumnitrit und Salzsäure in normaler Weise p-Oxy-diphenylessigsäure-azid (IV). Dieses ist gleich der isomeren o-Verbindung eine sehr zersetzliche Substanz, die auch bei tiefer Temperatur nicht haltbar ist und darum als solche nicht isoliert wurde.

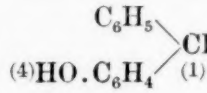
III 

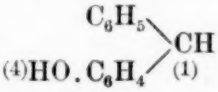
IV 

Beim Erwärmen des Azids in Benzol wurde eine geringe Menge weißer Krystalle erhalten, deren Stickstoffgehalt und hoher Schmelzpunkt auf [Bis-p-oxy-benzhydryl]-harnstoff (V) hindeuteten. Seine Bildung ist wohl auf einen geringen Wassergehalt in der Benzollösung des Azids zurückzuführen.

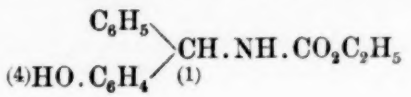
V

Das erwartete Isocyanat (VI) konnte nicht isoliert werden. Dagegen ließ sich aus den bei der Aufarbeitung der Benzollösung erhaltenen Schmieren durch Kochen mit Natronlauge das bisher noch nicht beschriebene α-Amino-p-oxy-diphenylmethan oder p-Oxy-benzhydrylamin (VII) ausziehen. Diese bei 113° schmelzende Substanz zeigt als Amino-phenol amphoteren Charakter und ist sowohl in Säuren als auch in Alkalien löslich. Von Salzen wurden außer dem Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 180° noch das Perchlorat dargestellt; letzteres schmilzt bereits bei 96° und verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel.

VI 

VII 

Beim Kochen von p-Oxy-diphenylessigsäure-azid mit Alkohol entstand in normaler Weise das entsprechende Urethan (VIII), das sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser in Krystallen vom Schmp. 55° abschied und bei der Spaltung mit Natronlauge neben nicht näher untersuchten Schmieren gleichfalls das p-Oxy-benzhydrylamin (VII) lieferte.

VIII 

Beschreibung der Versuche

p-Oxy-diphenylessigsäure (II)

Die Säure wurde nach der Vorschrift von Bistrzycki und Flatau[1]) durch 4-stündiges Erhitzen von 100 g Mandelsäure mit 86 g Phenol und 250 g 73%iger Schwefelsäure im Ölbad dargestellt. Es bildet sich dabei ein Gemisch von o-Oxy-diphenylessigsäure-lacton (I) und p-Oxy-diphenylessigsäure (II). Durch Behandeln mit verdünnter Sodalösung lassen sich die beiden Verbindungen trennen. Aus der Sodalösung scheidet man o-Oxy-diphenylessigsäure mit verdünnter Salzsäure ab. Sie fällt so, noch unverändertes Phenol enthaltend, als dickes Öl aus. Kleine Mengen lassen sich gut aus Toluol umkrystallisieren, für größere Mengen ist Wasser vorzuziehen, da die Säure in Toluol zu schwer löslich ist. Schmp. 173°, wie angegeben.

Zur Überführung in den Äthylester, der in kleiner Menge bereits von Vorländer[2]) durch Kochen der reinen Säure mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt wurde, kann man, wie wir fanden, einfacher die rohe ölige Säure $^1/_2$ Stunde mit 3%iger äthylalkoholischer Salzsäure kochen und nach dem Abdestillieren des Alkohols den Rückstand unmittelbar i. V. fraktionieren. Im Vorlauf befindet sich Phenol. Der reine Ester geht unter 24 mm Druck bei 246° über und erstarrt beim Erkalten krystallin. Er zeigte den angegebenen Schmp. 92°.

p-Oxy-diphenylessigsäure-hydrazid (III)

70 g p-Oxy-diphenylessigsäure-äthylester werden mit 100 ccm Alkohol und 50 g Hydrazinhydrat 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Stehen über Nacht krystallisiert das Hydrazid fast rein aus. Man saugt scharf ab, trocknet, reibt mit Äther an und saugt den Äther ab. Zur Weiterverarbeitung ist das Rohprodukt genügend rein. Das Filtrat wird noch 2—3 Stunden gekocht und etwas eingeengt, wobei eine weitere Menge Hydrazid ausfällt. Die Gesamtausbeute ist annähernd quantitativ. Die Substanz ist löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig und wurde zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 194—197° u. Zers.

[1]) Ber. **30**, 125 (1897).
[2]) Ber. **44**, 2474 (1911).

0,1205 g Subst.: 12,3 ccm N (21°, 764 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ (242,1) Ber. N 11,57 Gef. N 11,9

Im Gegensatz zum Hydrazid der Ortho-säure ist obige Substanz gegen konz. Salzsäure in der Kälte und gegen verdünnte Salzsäure sogar beim Kochen beständig.

p-Oxy-diphenylessigsäure-azid (IV)

10 g Hydrazid werden in 50 ccm 2-fach normaler Salzsäure gelöst und 300 ccm Eiswasser zugegeben. Unter gutem Umrühren läßt man darauf etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitritlösung zulaufen. Das Azid scheidet sich sofort als klumpiger Niederschlag aus. Es ist in Benzol leicht löslich und fällt beim Versetzen mit Ligroin wieder aus. Es wird jedoch bald schmierig. Auf dem Spatel erhitzt, versprüht es lebhaft. Wenn man die Substanz mit Natronlauge kocht und dann mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, kann man Stickstoffwasserstoffsäure abdestillieren. Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit konnte das Azid nicht analysiert werden.

Zersetzung des Azids beim Kochen mit Benzol

Aus 10 g Hydrazid wurde wie oben Azid bereitet, das mit Benzol der wäßrigen Suspension entzogen wurde. Die Benzollösung wurde einige Minuten mit Natriumsulfat geschüttelt, filtriert und dann am Rückflußkühler erhitzt. Es entwickelte sich stürmisch Stickstoff. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde noch $^1/_4$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Beim Stehen über Nacht hatte sich eine geringe Menge eines Krystallpulvers abgeschieden, das nach dem Umlösen aus Benzol bei 215° schmolz. Die Analyse paßte annähernd auf [Bis-p-oxy-benzhydryl]-harnstoff (V).

0,1439 g Subst.: 7,7 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{27}H_{24}O_3N_2$ (424,2) Ber. N 6,60 Gef. N 6,3

Aus dem Rest der Benzollösung des Azids fiel auf Zusatz von Petroläther ein schmieriges Produkt aus. Dieses wurde mit 2-fach normaler Natronlauge übergossen. Dabei wurde die Masse zuerst fest und löste sich dann bis auf einen geringen Rest auf, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 215° schmolz und wohl mit obigem Harnstoff identisch war.

Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure übersättigt. Dabei fiel ein pulvriger, gut filtrierbarer Körper aus. Alle Krystallisationsversuche aber schlugen fehl. Die Substanz blieb auch nach 48-stündigem Kochen mit konz. wäßriger oder alkoholischer Salzsäure unverändert.

Das saure Filtrat von diesem Körper wurde genau neutralisiert. Dabei schied sich eine weitere Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 113° u. Zers. schmolz. Sie war sowohl in Säuren als auch in Alkalien löslich. Nach ihren Eigenschaften und nach der Analyse lag *α*-Amino-p-oxy-diphenylmethan oder p-Oxy-benzhydrylamin (VII) vor.

0,1074 g Subst.: 0,3072 g CO_2, 0,0655 g H_2O. — 0,1521, 0,1638 g Subst.: 8,8, 9,7 ccm N (19°, 767 mm).

$C_{13}H_{13}ON$ (199,1)	Ber.	C 78,35	H 6,58	N 7,03
	Gef.	„ 78,0	„ 6,8	„ 6,8, 7,0

Ein Teil des Amins wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung i. V. eingedunstet. Es hinterblieben Krystalle des Hydrochlorids. Im Gegensatz zu dem Hydrochlorid des isomeren Ortho-amins ist dieses Salz ganz beständig und spaltet auch beim Erwärmen i. V. keine Salzsäure ab. Bei höherem Erhitzen tritt ab 180° allmählich Zersetzung ein.

p-Oxy-benzhydryl-carbaminsäure-äthylester (VIII)

Das aus 15 g Hydrazid bereitete Azid wurde durch Ausdrücken mit einem Glasstab möglichst vom anhängenden Wasser befreit, in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Lösung bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung gekocht. Nach dem Erkalten fiel beim Verdünnen mit 4 Raumteilen Wasser das gebildete Urethan zunächst als Öl aus, das aber nach einigen Stunden erstarrte und sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren ließ. Schmp. 55° u. Zers.

0,2019 g Subst.: 9,1 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N$ (271,1)	Ber.	N 5,16	Gef. N 5,3

Spaltung mit Natronlauge. Obiges Urethan wurde 2 Stunden mit 20%iger Natronlauge gekocht und die alkalische Lösung nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt.

Dabei fiel ein Körper aus, der nach dem Abfiltrieren sehr bald auch i. V. verschmierte und nicht näher untersucht wurde. Das salzsaure Filtrat wurde nunmehr genau neutralisiert. Dabei schied sich eine weitere Substanz ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 113° u. Zers. schmolz und sich auch durch die Analyse als das erwartete p-Oxy-benzhydryl-amin (VII) erwies.

0,1908 g Subst.: 11,1 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{13}H_{13}ON$ (199,1) Ber. N 7,03 Gef. N 6,8

Das aus dem Amin gewonnene Perchlorat ist spielend löslich in Wasser. Es schmilzt bei 96° und verpufft bei höherem Erhitzen lebhaft.

Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Deutschen Technischen Hochschule Prag

Die Reaktion von „Oxycellulose" (oxydierter Cellulose) mit Nessler-Reagens

Von **Hugo Ditz** und **Friedrich Ullrich**

(Eingegangen am 25. September 1936)

Die aus Cellulose durch Oxydation entstehenden „Oxycellulosen" stellen nach der gegenwärtig meist angenommenen Auffassung Gemische von mindestens zwei Stoffen vor, von denen der eine, nicht oxydierte, mehr weniger unveränderte Cellulose ist, während der durch die Oxydation chemisch veränderte Anteil die für die „Oxycellulose" charakteristischen Reaktionen bewirkt. Da die „Oxycellulose" neben Hydroxylreaktionen sowohl Aldehyd- wie auch Carboxylreaktionen zeigt, so hat man sie auch als Aldehydcarbonsäure mit alkoholischem Charakter angesehen[1]). Wegen der mit der Bildung der „Oxycellulose" verknüpften Zermürbung der Faser, Schwächung oder Zerstörung des Gewebes ist der Nachweis der Oxycellulose-

[1]) Vgl. z. B. Emil Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie, 2. Aufl. (1923) S. 83ff. Der Auffassung der Oxycellulose als Gemenge von unveränderter Cellulose mit eventuell adsorbierten Produkten ihrer Oxydation (und Hydrolyse), die ihrerseits von wechselnder Zusammensetzung sein können, stehen auch ältere und neuere Ansichten gegenüber [vgl. z. B. A. M. Nastukoff, Ber. **60**, 2591 (1927) und Karl Heinz Bergmann, Angew. Chem. **46**, 713 (1933)], wonach die aus der oxydierten Cellulose durch Natronlauge in bestimmter Weise extrahierte Oxycellulose als einheitlicher Stoff anzusprechen wäre. Diese verschiedenen Auffassungen sowohl als auch die hinsichtlich der Bezeichnung „Aldehydcarbonsäure" sich ergebende Frage, ob die Aldehyd- und Carboxylreaktionen der Oxycellulose durch eine in den Abbauprodukten der Cellulose enthaltene einheitliche Verbindung oder durch Gemische verschiedener Verbindungen verursacht werden, sollen hier unerörtert bleiben.

bildung bei der technischen Verarbeitung von Celluloserohstoffen von praktischer Bedeutung, so zwar, daß bis in die neueste Zeit immer wieder Reaktionen zum Nachweis von „Oxycellulose" angegeben, überprüft und empfohlen werden. Hauptsächlich basieren diese Reaktionen auf dem „Aldehyd-" und auf dem „Säurecharakter" der Oxycellulose.

Über einige solcher Reaktionen wurden von uns in den letzten Jahren eingehende Untersuchungen durchgeführt, die sich z. T. auf bereits bekannte Reaktionen, welche hinsichtlich ihres Reaktionsverlaufes, ihrer Empfindlichkeit und ihres Chemismus studiert wurden, erstreckten. Andererseits wurden auch bisher nicht bekannte Reaktionen der Oxycellulose aufgefunden und in der gleichen Richtung geprüft. In der vorliegenden Abhandlung sollen zunächst die Ergebnisse von Untersuchungen über die Reaktion von Oxycellulose mit Nessler-Reagens mitgeteilt werden.

Die bisherigen Veröffentlichungen über die Reaktion von Oxycellulose mit Nessler-Reagens und ihre Anwendung in der Textilpraxis

Gelegentlich von Versuchen über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose hat der eine von uns[1]) bei der Untersuchung der dabei unter bestimmten Verhältnissen entstehenden oxydierten Cellulose eine neue Reaktion für den Nachweis von Oxycellulose mittels Nessler-Reagens aufgefunden, indem bei dessen Einwirkung auf die oxycellulosehaltigen Produkte bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbe oder bräunliche, in kurzer Zeit in Grau übergehende Färbung sich ergab. Ebenso wie die mittels Persulfat erhaltene Oxycellulose zeigte auch Chlorkalkoxycellulose das gleiche Verhalten. Die Geschwindigkeit der Reaktion bzw. die Intensität der schließlich auftretenden Graufärbung war um so größer, je intensiver die Gelbfärbung war, welche die oxycellulosehaltigen Produkte beim Erwärmen mit 0,1 n-Alkalilauge gaben. Die schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch eintretende Reduktion von Nessler-Reagens wurde, da eine Anzahl von

[1]) H. Ditz, Chem.-Ztg. **31**, 833, 844, 857 (1907); dies. Journ. [2] **78**, 343 (1908). Vgl. auch H. Ditz, Ztschr. angew. Chem. **40**, 1476 (1927).

Aldehyden sich in ähnlicher Weise verhalten, auf den „Aldhydcharakter" der Oxycellulose zurückgeführt.

In einer Arbeit „Beiträge zur Kenntnis der Cellulose" von C. Piest[1]), in der eine in verdünnter Natronlauge unlösliche α-Oxycellulose von einer darin löslichen β-Oxycellulose unterschieden wird, wurde zur Unterscheidung des Reduktionsvermögens derselben auch das Verhalten zu Nessler-Reagens herangezogen[2]). In der Folge blieb zunächst diese Reaktion mit Nessler-Reagens zumindest in der Zeitschriftenliteratur unbeachtet, obgleich in dem bekannten Buch von Carl G. Schwalbe (Die Chemie der Cellulose 1911) bei Besprechung der Ergebnisse der Arbeiten von Ditz auch diese Reaktion angegeben und erörtert wird. Erst in den letzten Jahren ist eine Reihe von Arbeiten erschienen, aus denen hervorgeht, daß die Reaktion mit Nessler-Reagens schon seit längerer Zeit zum Nachweis von Oxycellulose bzw. von Bleichschäden Anwendung gefunden hat.

Um festzustellen, ob eine Bleichware einwandfrei ist, empfiehlt Alfred Schmidt[3]) die Reaktion mit Nessler-Reagens, über deren Ursprung und Verwendbarkeit er sich, wie folgt, äußert: „Ich wurde darauf schon im Jahre 1914 von Herrn Dr. W. Kind, Sorau, hingewiesen und habe sie seitdem in sehr vielen Fällen mit bestem Erfolg angewendet." Über die Beurteilung der Probe auf Grund der Prüfung wird bemerkt: „Tritt eine leichte Gelbfärbung der betropften Stelle ein, so ist das bereits ein Zeichen, daß die Behandlung, meist beim Chloren, fehlerhaft war und die Faser bereits angegriffen ist. Wird die Färbung stärker oder geht sie mehr nach Orange, das sich in kurzer Zeit in Grau verwandelt, dann ist die Faser stärker angegriffen und die Ware zu beanstanden." Schmidt hebt schließlich hervor, daß die Probe in wenigen Minuten ausführbar ist, man in kurzer Zeit eine große Übung in der

---

[1]) C. Piest, Ztschr. angew. Chem. **26**, 24 (1913).

[2]) Die von Ditz über das Verhalten von Oxycellulose zu Nessler-Reagens gemachten Beobachtungen werden in dieser Veröffentlichung nicht erwähnt, doch ist in einer früheren Arbeit von Piest [Ztschr. angew. Chem. **23**, 1009 (1910)] unter Hinweis auf das Zentralblattreferat der Arbeit bemerkt, daß Ditz aus dem Verhalten der Oxycellulose gegen Nessler-Reagens auf deren Aldehydcharakter schließt.

[3]) A. Schmidt, Melliands Textilber. **11**, 368 (1930).

Beurteilung bekommt und das Verfahren gegenüber den quantitativen Methoden billiger und nicht weniger sicher ist.

Da die für den Nachweis von Oxycellulose auf Baumwolle angewendete alkalische Silberthiosulfatlösung (Harrison 1912) bei Viscose- und Nitroseide nicht verwendet werden kann, empfiehlt O. S. Rhodes[1]) die Verwendung der von Ditz (1907) zuerst beobachteten Reduktion von Nessler-Reagens durch Oxycellulose. Infolge ihrer hohen Alkalität soll die übliche Nessler-Lösung die Viscoseseide beim Kochen vollständig zum Zerfallen bringen, weshalb er die Benutzung einer weniger alkalischen Lösung für den Nachweis von überbleichter Kunstseide, zur Unterscheidung von Viscose- und Kupferseide und auch zum Nachweis von Oxycellulose auf Baumwolle vorschlägt. In einer von Erich Baur[2]) veröffentlichten Arbeit „Nachweis von Bleichschäden" wird zunächst allgemein bemerkt, daß die alkalischen Lösungen von Kupfer-, Silber- und Quecksilbersalzen durch Oxycellulose reduziert werden, die richtige Deutung der Reaktion mit diesen Reagenzien aber voraussetzt, daß die Ware frei von dextrin- und stärkehaltigen Appreturen sowie von natürlichen Verunreinigungen, wie Pektinen ist, weil diese ebenso reduzierend wirken. Unter Hinweis auf die erstmalige Beobachtung des einen von uns wird bemerkt: „Oxycellulosehaltige Waren geben mit Nessler-Reagens eine Gelbfärbung, welche bei stärkerer Schädigung über Orange nach Braun und schließlich nach Grau umschlägt. Die Reaktion ist sehr scharf und tritt in ganz kurzer Zeit schon in der Kälte, rascher beim Kochen ein. — Bei der Verfärbung von Gelb nach Grau ist noch zu beachten, daß Alkali allein auf überbleichter Ware eine Gelbfärbung hervorrufen kann. Die konz. Lösung kann für den Verbrauch noch bis auf das Dreifache verdünnt werden." Auf Veranlassung von W. Kind hat Baur vergleichsweise Versuche mit Nessler-Reagens und der von Rhodes vorgeschlagenen Lösung[3]) durchgeführt. Mit Chlorlauge ge-

[1]) O. S. Rhodes, Journ. of the Textile Inst. **20**, 55 (1929).

[2]) E. Baur, Der Textilchemiker und Colorist, Beilage zur Deutschen Färberzeitung **10**, 46 (1929).

[3]) 8 g KJ und 10 g rotes HgJ_2 in 50 ccm Wasser werden mit 500 ccm 3 n-NaOH versetzt und nach Stehenlassen über Nacht durch Glaswolle filtriert. Das übliche Nessler-Reagens [vgl. Berl-Lunge,

bleichter Baumwollstoff ergab je nach der Bleichdauer beginnend mit hellgelber Färbung schließlich (bei entsprechend langer Bleichdauer) Graufärbung. Erwärmen war zur Erkennung der Schädigungen nicht notwendig, das von Rhodes modifizierte Reagens erwies sich als etwas empfindlicher als Nessler-Reagens. Für die Prüfung von geschädigter Viscosekunstseide (für diesen Zweck wurde von Rhodes seine Lösung an Stelle von gewöhnlichem Nessler-Reagens empfohlen) fand Baur keinen auffälligen Unterschied bei vergleichsweiser Durchführung der Reaktion.

In einer Arbeit von M. Münch[1]) „Wandlungen in der Bleichereitechnik" wird hinsichtlich der Überwachung der Bleichbetriebe durch Kontrolle des Bleichgutes darauf hingewiesen, daß die bekannten quantitativen Methoden Zeit erfordern und nur eine Prüfung eines winzigen Teiles des Bleichgutes zulassen, während bei der qualitativen Prüfung mit Nessler-Reagens (wobei auf die Arbeit von A. Schmidt verwiesen wird) in wenigen Sekunden eine Beurteilung möglich ist. „Diese Prüfung hat sich im Betrieb gut bewährt, ist aber nicht anwendbar, wenn kalt mit Hypochlorit oder mit Superoxyd gebleicht wird. In solchen Fällen enthält das unversehrte Gewebe noch Substanzen reduzierender Natur, die eine positive Reaktion mit Nessler-Reagens vortäuschen".

H. Sommer und H. Markert[2]) haben die verschiedenen Methoden zum Nachweis chemischer Schädigung von Cellulose und darunter auch die Reduktionsmethoden geprüft und äußern sich, wobei auf eine Zusammenstellung der bekannten Verfahren in einer vorausgehenden Arbeit von Sommer verwiesen wird, über die Reaktion mit Nessler-Reagens in nachstehender Weise: „Nessler-Reagens spricht ebenfalls nur bei stärkerer Schädigung an. Normale Cellulose färbt sich hierbei gelb, Oxycellulose graugelb, Photocellulose dunkelgrau, Hydrocellulose mehr gelborange. Durch Nachbehandeln mit verdünnter Essigsäure wird

---

Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. II/1 (1932) 197], das auch wir verwendet haben, wird aus 10 g HgJ_2, 5 g KJ, 20 g NaOH und 100 ccm Wasser hergestellt.

[1]) M. Münch, Ztschr. f. ges. Textilind. **34**, 289, 323, 338 (1931).

[2]) H. Sommer und H. Markert, Monatsschr. Textilind. **46**, 132, 173 (1931).

das normale Gewebe farblos, die geschädigten Stellen erscheinen gelb“ [1]).

In den letzten Jahren hat Robert Haller in z. T. mit Fritz Lorenz veröffentlichten Arbeiten[2]) die Ergebnisse von Untersuchungen über den Nachweis von Oxycellulose (oxydierter Cellulose) und über andere, die Bildung und die chemische Natur der Oxycellulose betreffenden Fragen mitgeteilt. Z. T. sind diese Arbeiten ausführlich auch in der Dissertation von Fritz Lorenz[3]) behandelt, in deren allgemeinem Teil u. a. die Eigenschaften der Oxycellulose und die Methoden zu ihrer Bestimmung, darunter auch die Reduktionsfähigkeit gegenüber Metallsalzen mit eingehender Berücksichtigung der Literatur kritisch besprochen werden. Über die Reaktion mit Nessler-Reagens wird S. 12 folgendes gesagt: „Witz[4]) beobachtete unter anderem, daß seine Oxycellulosen sich durch Nessler-Reagens intensiv orange färbten[5]). Die von Ditz[6]) durch Oxydation von Baumwolle mit Persulfatlösungen erhaltenen Produkte reduzieren nach einiger Zeit zu grauem metallischen Quecksilber. Da eine große Anzahl aliphatischer Aldhyde eine ähnliche Reduktionswirkung auf Nessler-Reagens ausübt, sah sich Ditz veranlaßt, dieses Verhalten der Oxycellulose auf ihren Aldehydcharakter zurückzuführen. Es ist wohl der leichten Ausführbarkeit der Reaktion zuzuschreiben — es genügt ein einfaches Betupfen des Prüflings in der Kälte — daß sie als qualitative Probe auf Oxydationsschäden in der Textilpraxis

[1]) Erwähnt sei auch eine Angabe von Rinoldi [Boll. Laniera **49**, 185 (1935); Chem. Zentralbl. **1935**, II, 3327], wonach zum Nachweis der beginnenden Zersetzung von Baumwolle die Probe in verdünntes Nessler-Reagens eingelegt und nach 10 Minuten mit Wasser nachgewaschen werden soll; Gegenwart von Oxycellulose bewirkt Gelbfärbung.

[2]) R. Haller u. F. Lorenz, Helv. chim. Acta **26**, 1165; Melliands Textilber. **14**, 449 (1933), vgl. auch Haller, Melliands Textilber. **12**, 257, 517 (1931).

[3]) F. Lorenz, Beiträge zur Kenntnis der oxydierten Zellulose, Editions „Alsatia“ St. Louis 1932. Herr Prof. Haller hatte die Freundlichkeit, dem einen von uns ein Exemplar dieser Dissertation zu überlassen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle danken möchten.

[4]) Bull. Rouen **1883**, 231.

[5]) Vgl. diesbezüglich die Bemerkungen im letzten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung.

[6]) Dies. Journ. **78**, 343 (1908).

eine ziemliche Verbreitung erlangt hat." Nun werden die oben besprochenen Veröffentlichungen von Schmidt, Rhodes und Baur kurz erwähnt.

Wie aus der vorstehenden Besprechung der einschlägigen Literatur hervorgeht, ist die von dem einen von uns erstmalig beobachtete Reaktion der Oxycellulose mit Nessler-Reagens als qualitative Probe auf Oxydationsschäden (Bleichschäden) wiederholt empfohlen worden und hat, wie angegeben, eine ziemliche Verbreitung in der Textilpraxis erlangt. Auffallenderweise sind aber die Angaben über die zweckmäßige Art der Durchführung der Reaktion und die Deutung der bei Durchführung der Reaktion eintretenden Färbungen für die praktische Beurteilung der Bleichschäden nicht immer übereinstimmend. Wir haben daher einige dieser Angaben überprüft und die dabei gemachten Beobachtungen veranlaßten uns, den Einfluß verschiedener Faktoren auf den Verlauf und die Empfindlichkeit der Reaktion zu untersuchen, um schließlich zu versuchen, einen Einblick in den bisher kaum näher studierten Chemismus des Reaktionsverlaufes zu gewinnen.

Herstellung des Versuchsmaterials und Charakterisierung der verwendeten Oxycellulosen

Ein rohes Baumwollgewebe (Kette 20 Fäden/cm, Schuß 22 Fäden/cm) wurde nach Vorbehandlung mit einem frischen Malzauszug, Auswaschen, wiederholtem Auskochen mit 2%iger Natronlange, nachfolgendem Auswaschen wit Wasser, 0,5%iger Schwefelsäure und destilliertem Wasser (gebäuchtes Gewebe A), mit einer Natronbleichlauge (mit etwa 2,7% bleichendem Chlor) getränkt, abgequetscht und in einer Kohlendioxydatmosphäre 14 Stunden lang liegen gelassen. Das gebleichte (bzw. überbleichte) Produkt wurde mit Wasser gewaschen, mit 0,5%iger Salzsäure abgesäuert, mit destilliertem Wasser bis zur Chlorfreiheit des Waschwassers gewaschen und getrocknet. Mit dieser Oxycellulose I wurden eine Anzahl von Versuchen durchgeführt. Da das Material hierfür aufgebraucht wurde und beim weiteren Gang der Untersuchung es notwendig war, Oxycellulosen verschiedenen Bleichgrades zu verwenden, wurde eine Anzahl weiterer Oxycellulosen hergestellt und deren Reduktionswert durch Bestimmung der „Kupferzahl" charakterisiert.

Das in der früher angegebenen Weise gebäuchte Material (73 × 64 qcm des Gewebes im Gewichte von etwa 57 g) wurde in Streifen von etwa 6—7 g mit Bleichlösungen (Natronbleichlaugen) verschiedener Konzentration imprägniert, ab-

gequetscht, je $^1/_4$ Stunde in einer Kohlendioxydatmosphäre belassen, hierauf mit Wasser gewaschen, mit 0,5%iger Salzsäure abgesäuert, mit destilliertem Wasser bis zur Chlor- und Säurefreiheit (gegen Methylorange) des Waschwassers gewaschen und an der Luft getrocknet.

Schließlich wurden von einem anderen in der gleichen Weise vorbehandelten, gebäuchten Baumwollgewebe (Gebäuchtes Gewebe B; Kette 24 Fäden/cm, Schuß 22 Fäden/cm) je 50 g in Natronbleichlauge (mit 2,75 g Bleichchlor/100 ccm) 10 Minuten lang eingelegt, das Gewebe ausgequetscht und in ein großes Pulverglas, in das Kohlendioxyd eingeleitet wurde, während bestimmter Zeiten eingelegt. Hierauf wurde wieder mit Wasser, 0,5%iger Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Von diesen (mit 6, 7, 8 bezeichneten) Oxycellulosen sowie auch vom gebäuchten Material wurden wieder die Kupferzahl und der Feuchtigkeitsgehalt der lufttrockenen Proben ermittelt.

In der nachstehenden Tab. 1 sind die durch ihre Darstellung und die Kupferzahl charaktersierten „Oxycellulosen" sowie die Kupferzahl der gebäuchten (nicht gebleichten) Gewebe, von einigen Produkten auch der Wassergehalt der lufttrockenen Proben zusammengestellt.

Verhalten der Oxycellulose verschiedenen Bleichgrades zu Nessler-Reagens

Das Nessler-Reagens wurde nach der in Berl-Lunges Untersuchungsmethoden[1]) angegebenen Vorschrift hergestellt. Es ist von blaßgelber Farbe.

Bei der Prüfung der Oxycellulose I wurden etwa 1 qcm des Gewebes mit 1 Tropfen Reagens betupft. Innerhalb 15 Sek. trat über Orange-Braunrot-Graubraun eine intensive grauschwarze Färbung ein. Die bei der stark oxydierten Oxycellulose I beobachtete rasch eintretende Farbänderung sowie die z. T.

[1]) Berl-Lunge, Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. II/1, 1932, S. 197. Die Herstellungsvorschrift stammt nach der Angabe in der 7. Aufl. von L. W. Winkler [Chem.-Ztg. 23, I, 541 (1899)]. Über die Zusammensetzung des Reagens vgl. auch S. 170, Fußnote 3).

Tabelle 1

Bezeichnung des Materials	g bleich. Chlor in 100 ccm d. Bleichlauge[1])	Dauer der CO_2-Einwirkung[1]) Std.	Kupferzahlen[1]) (Mittelwerte aus 2 Bestimmungen) luftrock. Subst.	Feuchtigkeit im lufttrockenen Material
Gebäuchtes Material A	—	—	0,09	nicht bestimmt
Oxycellulose I	2,7	14	nicht bestimmt	
Oxycellulose 1	0,273	1/4	0,14	
Oxycellulose 2	0,546	1/4	0,44	
Oxycellulose 3	0,819	1/4	0,56	
Oxycellulose 4	1,64	1/4	3,22	
Oxycellulose 5	2,73	1/4	4,15	
Gebäuchtes Material B	—	—	0.083	5,92%
Oxycellulose 6	2,75	1/4	0,80	5,36%
Oxycellulose 7	2,75	1	6,18	5,30%
Oxycellulose 8	2,75	14	4,96	5,46%

auseinandergehenden Literaturangaben über die Empfindlichkeit der Reaktion und über ihre Deutung für die Beurteilung der Bleichschäden, machten es wünschenswert, die bei der Einwirkung von Nessler-Reagens eintretenden zeitlichen Farbänderungen in Abhängigkeit von dem Oxydationsgrad

[1]) Die Vorbehandlung des Baumwollgewebes und die Herstellung der Hypochlorit-Oxycellulose erfolgte (mit kleinen Abänderungen) in ähnlicher Weise, wie sie von F. Lorenz (Dissert. a. a. O. S. 12) beschrieben wird. Eine reproduzierbare Herstellung der Oxycellulose mit durch die Kupferzahl charakterisiertem Reduktionsvermögen in Abhängigkeit von dem Konzentrationsgrad der Lauge bzw. der Dauer der Kohlendioxydeinwirkung war übrigens auf diesem Wege nicht möglich. Das dürfte vor allem damit zusammenhängen, daß die Entfernung des Überschusses der Bleichlauge von dem damit imprägnierten Gewebe, die bei den Oxycellulosen 1—5 durch Auswringen mit der Hand, bei den Oxycellulosen 6 – 8 durch Ausquetschen der Gewebe zwischen Porzellanplatten erfolgte, sich kaum in stets gleicher Weise ausführen läßt. Die einzelnen gebleichten bzw. überbleichten Produkte dürften auch nicht ganz einheitlich sein. Die Bestimmung der Kupferzahl erfolgte nach der von Wenzl angegebenen Ausführungsform (Berl-Lunge, Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. Bd. V, 1934, S. 548). Für den gedachten Zweck, die Reaktion mit Nessler-Reagens (und in der Folge auch andere Oxycellulosereaktionen) in Abhängigkeit von der Kupferzahl zu charakterisieren, war die Übereinstimmung der Einzelbestimmungen, aus denen die Mittelwerte berechnet wurden, ausreichend, z. B. für das gebäuchte Gewebe B: 0,081 bzw. 0,085, für Oxycellulose 8: 5,06 bzw. 4,85.

bzw. dem Reduktionswert (der Kupferzahl) der Oxycellulose zu prüfen.

In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse der in gleicher Weise durchgeführten Prüfung des gebäuchten Materiales A und der Oxycellulosen 1—5 (mit verschiedener Kupferzahl) angegeben.

Tabelle 2

Bezeichnung des Materials	Kupfer-zahl	Beobachtete Färbungen mit Nessler-Reagens[1]		
		a) nach 1 Min.	b) nach 30 Min.	c) nach 48 Stdn.
Geb. Gewebe A	0,09	ganz schwach gelblich	gelblich	gelblich
Oxycellulose 1	0,14	gelb	hell orange	orangegelb
Oxycellulose 2	0,44	hell orange	orange	grünlich gelb
Oxycellulose 3	0,56	orange	orange mit hellgrauem Rand	hellgrau
Oxycellulose 4	3,22	über Orange nach Braun	graubraun mit grauem Rand	grau
Oxycellulose 5	4,15	über Orange nach Braun mit grauem Rand	dunkelgrau	dunkelgrau

Ob die schwach gelbliche Färbung beim ungebleichten Gewebe A auch auf einen (gemäß der Kupferzahl 0,09) sehr geringen Gehalt an „Oxycellulose“ (vielleicht während der Vorbehandlung durch Luftoxydation entstanden) oder auf geringe Reste von reduzierend wirkenden Substanzen in dem vorbehandelten Gewebe zurückzuführen ist, soll zunächst unerörtert bleiben[2]. Die bei der Oxycellulose 1 zuerst auftretende Gelbfärbung, die auch bei den stärker gebleichten Produkten unmittelbar nach dem Betupfen zu beobachten war, könnte außer durch die Eigenfarbe des Reagens bei den stärker überbleichten

[1] Bei a) und b) waren die Proben bei der Beobachtung der Färbung feucht, bei c) nach 48 Stunden ausgetrocknet. Die nach 48 Stdn. beobachteten Färbungen zeigten beim Befeuchten eine sehr merkliche Vertiefung.

[2] Auch die blaßgelbe Eigenfärbung des Nessler-Reagens könnte hier von Einfluß sein. Daß die anfänglich ganz schwach gelbliche Färbung sich nach längerer Zeit etwas vertieft (gelblich), könnte a priori mit Wasserverdunstung oder Aufnahme von Ammoniakspuren aus der Laboratoriumsluft zusammenhängen. Vgl. die später auf Grund der in der Folge durchgeführten Versuche gegebene Deutung.

Produkten auch durch die Wirkung der im Reagens enthaltenen Natronlauge (etwa 20%ig) beeinflußt werden. Dahingehende Versuche werden später angeführt[1]).

Der Übergang von Gelb in Orange war schon bei einer Kupferzahl von 0,14, allerdings erst nach 30 Minuten, zu beobachten. Bei höherer Kupferzahl, 0,44, trat die Orangefärbung schon innerhalb einer Minute auf, und bei einer Kupferzahl von 0,56 ging die anfängliche Orangefärbung in der Zeit von 30 Minuten z. T. (an den Rändern) in Grau über, um erst nach längerer Zeit vollständig grau zu werden. Nach der zitierten Angabe von Alfred Schmidt (a. a. O.) wäre beim Übergang der Färbung nach Orange, das sich in kurzer Zeit in Grau verwandelt, die Faser stark angegriffen und die Ware zu beanstanden. Bei den Oxycellulosen 2 und 3 war schon nach 1 Min. die Orangefärbung zu beobachten, woraus aber zunächst nicht gefolgert werden soll, daß die nach Schmidt zu beanstandende Ware eine Kupferzahl von etwa 0,5 aufweisen müßte[2]).

---

[1]) Auch nach Baur (a. a. O.) kann Alkali allein auf überbleichter Ware Gelbfärbung hervorrufen. Die Reaktion von Oxycellulose beim Kochen mit Alkalilauge (goldgelbe Färbung) ist seit langem bekannt und tritt schon bei 0,1 n-Lauge ein.

[2]) Bei vergleichsweiser qualitativer Prüfung war gegenüber dem gebäuchten Material eine merkliche Abnahme der Festigkeit der Gewebe bei den Oxycellulosen 2 und 3 nicht zu beobachten. Quantitative Messungen haben wir nicht durchgeführt. In dem Buch von Charles Dorée, The Methods of Cellulose Chemistry, 1933, S. 126, wird (unter Hinweis auf eine Veröffentlichung von Clifford) bemerkt, daß die Reduktion von Nessler-Reagens für Produkte mit niedrigerer Kupferzahl als 1 nicht mehr sehr empfindlich sei. Die Beurteilung der Empfindlichkeit der Reaktion wird allerdings auch von der für den Bleichgrad als charakteristisch anzusehenden Färbung oder Farbstufe abhängen. Wir haben z. B. bei Oxycellulose 2 schon nach 1 Minute eine hellorange, bei der Oxycellulose 3 (mit der Kupferzahl 0,56) eine orange Färbung beobachtet und bei der Oxycellulose 6 (mit der Kupferzahl 0,80, vgl. die nachfolgende Tab. 3) die Farbänderung gelb, orange, dunkelorange innerhalb einiger Sekunden beobachtet, was zunächst dafür sprechen würde, daß auch bei weit niedrigerer Kupferzahl als 1 die Reaktion gemäß den beobachteten Färbungen empfindlich ist. Wie aus dem folgenden Abschnitt der Arbeit hervorgeht, werden die Farbänderungen durch die bei der Reaktion stattfindenden chemischen Vorgänge bzw. die entstehenden Zwischenprodukte beeinflußt und der zeitliche Verlauf dieser Vorgänge kann nun von der Art der Ausführung der

In der nachstehenden Tab. 3 sind die Prüfungsergebnisse beim Tüpfeln mit einer anderen in gleicher Weise hergestellten Nessler-Lösung bei dem gebäuchten Material B und den Oxycellulosen 6—8 angegeben.

Tabelle 3

Bezeichnung des Materials	Kupferzahl	Beobachtete Färbungen mit Nessler-Reagens
Gebäuchtes Material B	0,083	Schwach gelblich, innerhalb weniger Sekunden in tieferes Gelb übergehend; auch nach 1 Stunde und 24 Stunden gelb
Oxycellulose 6	0,80	Gelb, orange, dunkelorange innerhalb einiger Sekunden; nach 1 Stunde sowie nach 24 Stunden braunorange
Oxycellulose 7	6,18	Gelb, orange, braun, nach 1 Minute dunkelbraun, nach 6 Minuten schwarz, ebenso nach 1 Stunde und 24 Stunden
Oxycellulose 8	4,96	Verhält sich so wie Oxycellulose 7

Es wurde auch der Einfluß des NaOH-Gehaltes der Lösung auf die anfängliche Färbung in der Art geprüft, daß die Proben mit 20%iger NaOH betupft wurden, wobei beim gebäuchten Gewebe B und bei Oxycellulose 6 nach einer halben Minute noch keine Färbung, dagegen bei Oxycellulose 7 und 8 eine gelbe Färbung, ohne merkliche Veränderung nach 24 Stdn., zu beobachten war.

Bei dem gebäuchten Gewebe ist demnach die anfängliche schwache Gelbfärbung wohl auf die Eigenfarbe des Reagens zurückzuführen, während sie bei den stärker gebleichten Produkten auch durch das im Reagens enthaltene NaOH beeinflußt werden kann. Die weitere Vertiefung der Gelbfärbung und ihre Veränderung nach Orange, Braun, Grau stehen mit den im nächsten Abschnitt behandelten, im Verlauf der Reaktion stattfindenden chemischen Vorgängen im Zusammenhang.

Die chemischen Vorgänge bei der Reaktion der Oxycellulose mit Nessler-Reagens

Wie schon einleitend erwähnt, wurde die durch Oxycellulose bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Reduktion des Nessler-

Probe, wie z. B. von der Menge, der Zusammensetzung und Konzentration des aufgebrachten Reagens, also auch davon, ob das Gewebe lufttrocken oder feucht geprüft wird usw., abhängen.

Reagens, da verschiedene Aldehyde eine ähnliche Reduktionswirkung ausüben, auf den „Aldehydcharakter" der Oxycellulose zurückgeführt[1]). Die bei stärker oxydierter Cellulose mehr oder minder rasch auftretende Graufärbung ist zweifellos auf gebildetes metallisches Quecksilber zurückzuführen. Die zu beobachtenden Zwischenfärbungen Gelb, Orange, Braun in verschiedenen Nuancen, die bei schwächer oxydierten Produkten z. T. auch als Endfärbungen auftreten können, weisen auf durch Zwischenreaktionen gebildete Zwischenprodukte hin. Als solches kommt wohl zunächst das durch Reduktion aus dem Kaliummercurijodid bzw. Mercurijodid entstehende Mercurojodid in Betracht.

Nach Untersuchungen von Maurice François[2]), der ein Verfahren zur Darstellung von reinem Mercurojodid angegeben hatte, weisen nur die rein gelben Produkte den richtigen Jodgehalt des Mercurojodids auf, während die im Handel auch vorhandenen grünlichen Präparate freies Quecksilber enthalten[3]). Diese gehen mit verdünnter Salpetersäure in reines Gelb über, indem Quecksilber sich löst. Ferner läßt sich die grüne Farbe durch Behandlung mit einer kalt gesättigten Lösung von Mercurijodid in Kaliumjodidlösung in eine gelbe überführen, indem das freie Hg durch Einwirkung des HgJ_2 in Hg_2J_2 umgewandelt wird. Er konnte schließlich feststellen, daß das Hg_2J_2 sich unter dem Einfluß verschiedener Lösungen und besonders bei Einwirkung von Kaliumjodidlösung leicht in Hg und HgJ_2 zersetzt. Diese Zersetzung ist bei überschüssigem KJ vollständig. Ist Hg_2J_2 in größerer Menge vorhanden, so ist die Zersetzung unvollständig und es verbleibt ein gelbgrünes, aus einer Mischung von Hg_2J_2 und Hg bestehendes Pulver. Auch wurde der Vor-

[1]) Vgl. H. Ditz, Dies. Journ. (2) **78**, 351 (1908); dort wird das Verhalten von Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Orthonitrobenzaldehyd, aldehydhaltigem Äther usw. zum Vergleich herangezogen.

[2]) Maurice François, J. pharm. chim. **6**, 529 (1897); **10**, 16 (1899), nach Chem. Zentralbl. **1898**, I, 236; **1899**, II, 235.

[3]) Daß reines Mercurojodid nicht grün, sondern gelb ist, wurde übrigens schon von A. Stromann, Ber. **20**, 2818 (1887) festgestellt. Auch er gab eine Methode zur Darstellung von reinem gelben Mercurojodid an, dessen Reinheit durch die Jodbestimmung sichergestellt wurde; er erwähnt ferner, daß Mercurojodid durch Kaliumjodid in der Kälte grün, beim Erwärmen schwarz gefärbt wird.

gang bei der Einwirkung einer mit HgJ_2 gesättigten Kaliumjodidlösung auf metallisches Quecksilber von ihm näher untersucht. Schließlich wird darauf hingewiesen, daß das Nessler-Reagens metallisches Quecksilber unter Bildung von Hg_2J_2 energisch angreift[1]).

Die letzterwähnte Angabe führte zunächst zu der Annahme, daß die Bildung von gelbem Hg_2J_2 aus HgJ_2 und Hg auch im alkalischen Medium, das für die Reduktionswirkung der Oxycellulose gegeben sein muß, eintreten kann. Damit in Übereinstimmung konnten wir beobachten, daß die durch Tüpfeln mit Nessler-Reagens schwarz gefärbte Oxycellulose 7 (vgl. Tab. 3) durch Behandeln mit überschüssigem Nessler-Reagens sich gelb färbte, während die beim erstmaligen Tüpfeln nicht mit dem Reagens in Berührung gekommenen ungefärbten Randzonen sich nunmehr grauschwarz färbten. Das bereits ausgeschiedene Quecksilber reagiert mit dem $KHgJ_3$ bzw. HgJ_2 des Nessler-Reagens unter Bildung von gelbem Hg_2J_2, während in der Randzone bei Abwesenheit von überschüssigem Reagens wieder durch Reduktion Quecksilber zur Ausscheidung kommt. Damit würde auch eine Erklärung für die beobachteten verschiedenfarbigen Ringe (vgl. z. B. in Tab. 2 das Verhalten der Oxycellulosen 3, 4 und 5) gegeben sein, wobei im mittleren Teile, wo der Tropfen beim Tüpfeln aufgegeben wird und das Reagens im Überschuß vorliegen kann, die Graufärbung später als in der Randzone bzw. bei schwächer oxydiertem Material überhaupt nicht erscheint[2]).

Darnach läßt sich für den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Nessler-Reagens auf Oxycellulose mit einigem Vorbehalt folgendes aussagen: Die beim Tüpfeln zunächst auftretende blaßgelbliche Färbung rührt von der Eigenfarbe des

---

[1]) Über die Ergebnisse von Untersuchungen über die Einwirkung von Kaliummercurijodidlösungen verschiedener Konzentration auf metallisches Quecksilber sowie über den umgekehrten Vorgang der Zersetzung von Mercurojodid in Mercurijodid und Quecksilber im neutralen und alkalischen Medium, die z. T. schon vorliegen, und die auch für unsere Deutung der bei der Reaktion von Oxycellulose mit Nessler-Reagens sich abspielenden Vorgänge sprechen würden, soll gesondert berichtet werden.

[2]) Vgl. Fußnote [2]) S. 177.

Nessler-Reagens her, die bei stärker oxydierter Cellulose auch durch die Wirkung des im Reagens enthaltenen Ätznatrons beeinflußt werden kann. Durch die Reduktionswirkung der Oxycellulose erfolgt die Bildung von gelbem Hg_2J_2. Unter der Annahme, daß Aldehydgruppen die Reduktion bewirken, ließe sich dieser Vorgang schematisch, wie folgt, darstellen:

$$2\,KHgJ_3 + -CHO + H_2O + (NaOH\text{-}Überschuß) \longrightarrow Hg_2J_2 + -COOH + 2\,KJ + 2\,HJ + (NaOH\text{-}Überschuß),$$

wobei das in der Lösung enthaltene überschüssige NaOH die gebildeten 2 HJ und die entstehende Carboxylgruppe neutralisiert, so daß auf 1 Hg_2J_2 insgesamt 4 Mole Alkalijodid gebildet werden. Die bei fortschreitender Reaktion zu beobachtende Veränderung der Gelbfärbung unter Bildung von mehr oder weniger intensiver Orange- oder Braunfärbung ließe sich nun durch den Zerfall[1]) des Hg_2J_2 in HgJ_2 und Hg erklären, der durch das gemäß jenem Reaktionsschema entstehende Alkalijodid begünstigt werden kann. Da das Hg_2J_2 gelb, das HgJ_2 rot und das metallische Hg grau oder schwarzgrau ist, können verschiedene Mischfarben auftreten. Bei stärker reduzierend wirkenden Oxycellulosen kann die Reduktion des $KHgJ_3$ bzw. HgJ_2 zu Hg_2J_2 und dessen Zerfall in HgJ_2 und Hg rascher fortschreiten und das gebildete HgJ_2 durch das in größerer Menge entstehende KJ gelöst werden, so daß schließlich die schwarzgraue Färbung durch metallisches Quecksilber vorherrschend wird oder ausschließlich in Erscheinung tritt.

Bei der vorstehend versuchten Darstellung des Reaktionsmechanismus würde durch die Oxycellulose die Reduktion des HgJ_2 unmittelbar nur bis zu Hg_2J_2 bewirkt werden und die Bildung von elementarem Quecksilber auf Zersetzung des Hg_2J_2 in HgJ_2 und Hg zurückzuführen sein[2]). Die Reaktionsgeschwin-

---

[1]) Eine ähnliche Zersetzung (Disproportionierung) ist auch für andere Mercuroverbindungen, wie besonders für Mercuroamidochlorid, nachgewiesen worden. Vgl. z. B. Ellen Gleditsch u. U. Th. F. Egidius, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **226**, 265 (1936), **228**, 249 (1936), Compt. rend. **202**, 674 (1936); Chem. Zentralbl. **1936**, I, 3114.

[2]) Ein direkter Beweis, daß Reduktion von Hg_2J_2 zu Hg durch die Oxycellulose unmittelbar nicht erfolgt, läßt sich experimentell nicht ohne weiteres erbringen, eine indirekte Beweisführung wird durch einige später angeführte Versuche mit Hg_2J_2 erbracht. Andererseits wirft sich die

digkeit der Teilvorgänge und besonders der reversiblen Zersetzung des Hg_2J_2, die durch verschiedene Faktoren beeinflußt werden kann, würde auf die Art und die Geschwindigkeit der Farbänderungen und auf die Endfärbung von Einfluß sein.

Daß die Zersetzung des Hg_2J_2 zu Hg und HgJ_2 durch KJ begünstigt wird, läßt sich damit erklären, daß die Reaktion $Hg_2J_2 \longrightarrow Hg + HgJ_2$ durch Überführung des HgJ_2 in das komplexe $KHgJ_3$ weiter fortschreiten kann. Demnach wäre zu erwarten, daß bei Verwendung einer einen größeren Überschuß von KJ enthaltenden Nessler-Lösung der Verlauf der Reaktion so beeinflußt wird, daß die Zwischenfärbungen (orange-braun) nicht auftreten.

Die Oxycellulose 8 gibt beim Tüpfeln mit Nessler-Reagens (vgl. Tab. 3) gelb, orange, braun, nach 1 Minute dunkelbraun, nach 6 Minuten schwarz. Wird zum Tüpfeln eine Nessler-Lösung verwendet, der vorher KJ bis zur Sättigung zugesetzt wurde, so tritt unmittelbar eine Graufärbung mit grünlichem Stich auf. Der gleiche Versuch mit Oxycellulose 6 durchgeführt, gibt ebenfalls, ohne daß Zwischenfärbungen zu beobachten wären, eine grünlichgraue Färbung[1]).

Wir haben auch noch die folgenden Versuche durchgeführt:

Frage auf, ob auch mit anderen Reduktionsmitteln die schließliche Bildung von metallischem Quecksilber in ähnlicher Weise erfolgt. Die Bestimmung des Formaldehyds durch Einwirkung auf eine alkalische Lösung von Kaliummercurijodid basiert (vgl. H. Beckurts, Maßanalyse 1913, S. 389) auf der (dort angegebenen) Reaktion:

$$HgJ_2 \cdot 2\,KJ + 3\,KOH + HCHO = Hg + 4\,KJ + HCOOK + 2\,H_2O.$$

Bei tropfenweisem Zusatz stark verdünnter Formalinlösung zu Nessler-Reagens kann man Zwischenfärbungen (gelb, orange, braun) beobachten, so daß auch in diesem Falle zunächst Bildung von Hg_2J_2 anzunehmen wäre, durch dessen Zersetzung die Bildung des Quecksilbers erfolgt. Darüber sollen noch weitere Versuche durchgeführt werden. Betreffs des Auftretens von Zwischenfärbungen bei der Reaktion von Formaldehyd mit Nessler-Reagens vgl. auch H. Ditz, Dies. Journ. [2] 78, 351 (1908).

[1]) Wurde eine alkalische, einen größeren Überschuß an KJ enthaltende $KHgJ_3$-Lösung tropfenweise mit verdünnter Formalinlösung versetzt, so fiel sofort, also ohne Auftreten von Zwischenfärbungen, graues Quecksilber aus. Vgl. hiermit den Versuch Fußnote [2]) S. 181.

In einer wäßrigen Suspension von HgJ_2 wurde ein Streifen der Oxycellulose 8 umgeschwenkt und ausgedrückt, wobei das Gewebe durch das anhaftende feste HgJ_2 rot gefärbt wird. Wird nun mit einem Tropfen 20%iger Natronlauge getüpfelt, so tritt rasch Verfärbung nach Grau ein. Anscheinend wird durch die Natronlauge das HgJ_2 teilweise unter Bildung von Mercurioxyd oder einem basischen Mercurijodid und Natriummercurijodid gelöst, dieses durch die Oxycellulose zu Mercurojodid reduziert und die Zersetzung desselben unter Bildung von elementarem Quecksilber wieder durch gebildetes Alkalijodid begünstigt.

In ähnlicher Weise wurden Versuche mit einer wäßrigen Suspension von (nach François a. a. O. hergestelltem, rein gelbem) Mercurojodid (Hg_2J_2), und zwar mit je einem Streifen Oxycellulose 8 und gebäuchtem Gewebe B durchgeführt. In beiden Fällen wurden die durch das Hg_2J_2 gelb gefärbten Gewebe rasch grau, wobei die Graufärbung bei der Oxycellulose schließlich merklich intensiver erschien. Ähnlich wie beim Mercurijodid kann man annehmen, daß das Hg_2J_2 durch die Natronlauge teilweise unter Bildung von Mercurooxyd oder einem basischen Mercurojodid und Kaliumjodid zersetzt wird, wobei dieses die Zersetzung des Mercurojodids in Mercurijodid und Quecksilber unter Lösung des entstehenden Mercurijodids begünstigt. Die so gebildete alkalische Lösung von Mercurijodid kann nun wohl durch die Oxycellulose, nicht aber in Gegenwart des gebäuchten Gewebes zu Mercurojodid reduziert werden, so daß durch die Zersetzung des neugebildeten Mercurojodids die schließlich beobachtete Graufärbung bei der Oxycellulose intensiver als beim gebäuchten Gewebe ist. Da das Mercurojodid bei Zusatz von Natronlauge sich in ähnlicher Weise unter Ausscheidung von Quecksilber (Graufärbung) wie bei Zusatz von Kaliumjodid zersetzt, so wird diese Reaktion sowohl bei der Oxycellulose als auch beim gebäuchten Gewebe in Erscheinung treten. Die intensivere Graufärbung bei der Oxycellulose ist auf deren Reduktionswirkung auf das durch die Zersetzung des Mercurojodids neugebildete Mercurijodid zurückzuführen. Ist auch damit ein direkter Beweis dafür, daß das Mercurojodid durch die Oxycellulose nicht weiter reduziert wird, unter den gegebenen Verhältnissen nicht zu er-

bringen, so läßt sich dies doch indirekt daraus folgern, daß bei der rasch verlaufenden Zersetzung des Hg_2J_2 unter Bildung von HgJ_2 dieses ungleich rascher die Oxycellulose oxydieren wird, als dies bei einer etwa möglichen Reduktionswirkung der Oxycellulose auf das Hg_2J_2 der Fall sein könnte.

Die vorstehende Darstellung des Reaktionsverlaufes, die zunächst auf Literaturangaben über den Zerfall des primären Reaktionsproduktes, des Mercurojodids, in Mercurijodid und Quecksilber basiert ist und durch die vorstehend angeführten Versuche gestützt wird, bedarf in mancher Hinsicht noch einer weiteren experimentellen Ergänzung, wie z. B. hinsichtlich der möglichen Beeinflussung der Zersetzung des Mercurojodids durch Lichtwirkung oder bei dem umgekehrten Vorgang zwischen Mercurijodid und Quecksilber hinsichtlich eines etwaigen Einflusses der vielleicht aktiven Form des abgeschiedenen Quecksilbers und des Verteilungsgrades der auf der Faser abgeschiedenen Reaktionsprodukte.

Der primäre Vorgang selbst, die Reduktion des im Nessler-Reagens als $KHgJ_3$ enthaltenen Mercurijodids durch die Oxycellulose zu Mercurojodid verläuft nur im alkalischen Medium, also in Gegenwart des in der Nessler-Lösung vorhandenen überschüssigen Natriumhydroxyds. Eine nicht alkalische $KHgJ_3$-Lösung wird durch Oxycellulose nicht reduziert. Nach der in der Literaturübersicht erwähnten, von Lorenz (a. a. O.) gemachten Angabe soll Witz (a. a. O.) beobachtet haben, daß seine Oxycellulosen sich durch Nessler-Lösung intensiv orange färbten. Tatsächlich hat aber Witz[1]) beobachtet, daß seine Oxycellulosen die Fähigkeit besitzen, Metalloxyde und Salze (wie z. B. $HgCl_2$) zu binden, die nun auf der Faser durch die für sie charakteristischen Reaktionen nachgewiesen werden können. „Fixiert man z. B. in dieser Weise Quecksilbersublimat, so erhält man nach dem Waschen durch Eintauchen in eine Lösung von Kaliumquecksilberjodid ein lebhaftes Orange von gefälltem Quecksilberjodid.“ Witz hat demnach nicht das alkalische Nessler-Reagens sondern eine nicht alkalische Kaliumquecksilberjodid-

[1]) Vgl. die ausführliche Besprechung seiner Arbeiten über die Oxydation der Cellulose durch H. Schmid, Dinglers polytechn. Journ. **250**, 271 (1883), Auszug der Originalabhandlungen aus Bull. de Rouen **1882**, 416; **1883**, 169.

lösung, und zwar für den Nachweis des von der Oxycellulose gebundenen Quecksilbers, verwendet. Seine Beobachtung betrifft daher auch nicht eine Reduktionswirkung durch den „Aldehydcharakter" der Oxycellulose, sondern wird den Säureeigenschaften [1]) der Oxycellulose zugeschrieben, welche die Bindung des Quecksilbers der Sublimatlösung bewirken, das dann mittels einer $KHgJ_3$-Lösung nachgewiesen werden soll.

War damit auch die Angabe von Lorenz über die angebliche Beobachtung von Witz richtiggestellt, so gab sie uns doch Veranlassung, einerseits das Verhalten von Mercurichloridlösung [2]) zu Oxycellulose, andererseits das Verhalten von Oxycellulose gegen (an Mercurijodid) gesättigte und ungesättigte Kaliummercurijodidlösungen zu prüfen. Wir haben ferner im Zusammenhang mit aus der Deutung der chemischen Vorgänge sich ergebenden Folgerungen das Verhalten von Oxycellulosen zu alkalischen Mercurijodidlösungen von im Vergleich zum gewöhnlichen Nessler-Reagens verschiedenartig, auch hinsichtlich der Alkalität geänderter Zusammensetzung untersucht, um festzustellen, ob und inwieweit bei Anwendung entsprechend zusammengesetzter Lösungen die der Reaktion der Oxycellulose mit alkalischer Mercurijodidlösung zugrunde liegenden chemischen Vorgänge derart beeinflußt werden können, daß dadurch eine für ihre Verwendung in der Praxis vielleicht erstrebenswerte Verschärfung der Reaktion erzielbar wäre. Schließlich wurde auch das bisher noch nicht untersuchte Verhalten der Oxycellulose gegen alkalische Goldlösungen und die Empfindlichkeit

[1]) Die bei der Oxydation der Cellulose eintretende Veränderung (vgl. H. Schmid a. a. O. S. 272) „beruht ihrem Wesen nach vielleicht in einer Umwandlung der Cellulose, dieses alkoholartig konstituierten Kohlenhydrates, in eine Säure ähnliche Verbindung".

[2]) Bekanntlich hat R. Haller, Melliands Textilber. **12**, 257 (1931); **14**, 449 (1933) (vgl. auch F. Lorenz, Diss. a. a. O.) für den Nachweis von Oxycellulose die Aufnahme der Metalle aus Bleiacetat- bzw. Stannochloridlösungen durch die Carboxylgruppen herangezogen, wobei die aufgenommenen Metalle, die den Carboxylgruppen der Oxycellulose stöchiometrisch entsprechen, durch empfindliche Reaktionen nachgewiesen werden. In diesem Zusammenhang haben wir die von Witz angegebene Beobachtung sowie das Verhalten anderer Metallsalze geprüft, wobei wir besonders bei Verwendung von Kobaltsalzen zu in mehrfacher Hinsicht auswertbaren Ergebnissen gelangten, über die in einiger Zeit berichtet werden soll.

dieser Reaktion bei Oxycellulosen verschiedener Kupferzahl im Vergleich zur Reaktion mit Nessler-Reagens sowie mit alkalischen Silberlösungen geprüft. Über die Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen soll später berichtet werden.

Zusammenfassung

Die erstmalig von H. Ditz (1907) beobachtete Reaktion der Oxycellulose mit Nessler-Reagens, die in den letzten Jahren zum Nachweis von Bleichschäden und für die Kontrolle des Bleichvorganges von verschiedener Seite empfohlen wurde und in der Textilpraxis Anwendung gefunden hat, wurde an einer größeren Zahl von Hypochlorit–Oxycellulosen hinsichtlich ihres Verlaufes in Abhängigkeit von ihrem durch die Kupferzahl charakterisierten Reduktionsvermögen geprüft.

Für die beim Tüpfeln der oxydierten Cellulose mit Nessler-Reagens bei gewöhnlicher Temperatur auftretenden Farbänderungen (gelb, orange, braun, grau), die für den Nachweis des Bleichgrades bzw. von Bleichschäden herangezogen werden, konnte durch eine auf Literaturangaben und einige Versuche gestützte Aufklärung der bei der Reaktion stattfindenden chemischen Vorgänge eine Deutung gefunden werden.

Danach besteht der primäre Vorgang in einer Reduktion des in der alkalischen Kaliummercurijodidlösung vorhandenen Mercurijodids zu gelbem Mercurojodid. Dieser Reduktionsvorgang wird unter der Annahme, daß die Reduktion durch Aldehydgruppen der „Oxycellulose“ verursacht wird, schematisch dargestellt gemäß:

$$2\,KHgJ_3 + -CHO + (NaOH\text{-}Überschuß) \longrightarrow Hg_2J_2 + -COOH + 2\,KJ + 2\,HJ + (NaOH\text{-}Überschuß),$$

wobei das in der Lösung vorhandene überschüssige Natriumhydroxyd die gebildeten 2 HJ und die entstehende Carboxylgruppe neutralisiert.

Die bei fortschreitender Reaktion zu beobachtende Änderung der Gelbfärbung unter Bildung von mehr oder weniger intensiver Orange- oder Braunfärbung wird auf den Zerfall von Mercurojodid gemäß:

$$Hg_2J_2 \longrightarrow Hg + HgJ_2$$

zurückgeführt. Diese schon von anderer Seite studierte Reaktion wird durch das bei der Bildung des Mercurojodids entstehende Kaliumjodid (durch Überführung des HgJ_2 in das komplexe $KHgJ_3$) begünstigt. Da das Hg_2J_2 gelb, das HgJ_2 rot und das entstehende elementare Quecksilber grau oder schwarzgrau ist, können verschiedene Mischfarben (Orange, Braun in verschiedenen Nuancen) auftreten. Bei stärker reduzierend wirkenden Oxycellulosen kann die Reduktion des HgJ_2 zu Hg_2J_2 und dessen Zerfall in HgJ_2 und Hg rascher fortschreiten und das gebildete HgJ_2 durch das in größeren Mengen entstehende KJ weitergehend in das weniger gefärbte $KHgJ_3$ übergeführt werden, so daß schließlich die schwarzgraue Färbung durch elementares Quecksilber vorherrschend in Erscheinung tritt.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag

Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf α-Methyl-pyridin-carbonsäuren und 2,6-Lutidin[1])

Eine neuartige Oxydationswirkung des Thionylchlorids

Von **Roderich Graf** und **Franz Zettl**

(Eingegangen am 1. Oktober 1936)

Während Nicotinsäure unter geeigneten Reaktionsbedingungen ganz leicht in ihr Chlorid überführbar ist, zeigte 6-Methyl-nicotinsäure gelegentlich früherer Vorversuche[2]) bei der Chloridbildung mittels Thionylchlorid ein durchaus anderes Verhalten, dessen Ursache in einer bisher unbekannten Reaktionsteilnahme der α-ständigen Methylgruppe zu suchen war.

Ein neuerliches, eingehenderes Studium der Umsetzung von 6-Methyl-nicotinsäure mit Thionylchlorid zeigte zunächst, daß die freie Säure durch kurzdauernde Einwirkung von Thionylchlorid in ihr Chlorid-chlorhydrat übergeführt wird. Der fluorescierende Farbstoff, der schon früher bei längerem Kochen beobachtet wurde, stellt indessen nicht das Endprodukt der Reaktion dar. Bei der Aufarbeitung des hinreichend lang im offenen Gefäß oder im Druckrohr erhitzten Reaktionsgemisches wurden durch Umsetzung der entstandenen Säurechloride mit Methylalkohol zwei Methylester erhalten, deren einer in heißem Wasser löslich, hochschmelzend, chlorfrei und deren anderer in heißem Wasser unlöslich, tiefschmelzend und chlorhaltig war.

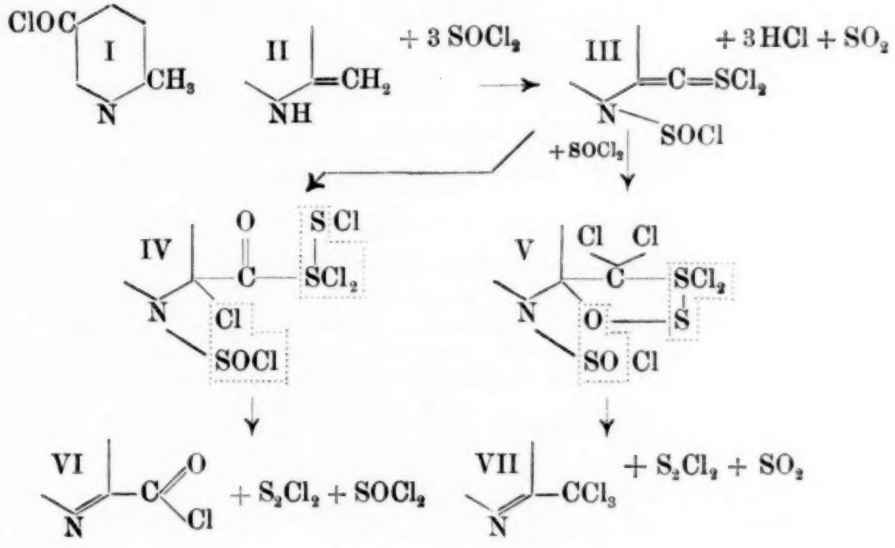
[1]) Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf die Pyridin-monocarbonsäuren vgl. E. Späth und H. Spitzer, Ber. **59**, 1477 (1926); H. Meyer u. R. Graf, Ber. **61**, 2202 (1928); R. Graf, Ber. **64**, 21 (1931); dies. Journ. (2) **133**, 36 (1932); **138**, 244 (1933).

[2]) R. Graf, dies. Journ. (2) **133**, 19 (1932).

Der höher schmelzende Ester erwies sich als Isocinchomeronsäure-dimethylester. Der tiefer schmelzende Ester gab bei vorsichtiger Verseifung eine Trichlor-methyl-nicotinsäure, die beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Freiwerden von Jod 6-Methyl-nicotinsäure und beim Kochen mit 80%iger Schwefelsäure unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Isocinchomeronsäure lieferte. Die Chloratome sind also wie im Benzotrichlorid an das Kohlenstoffatom der Seitenkette gebunden.

Die zur Klärung des Reaktionsverlaufes angestellten Versuche zeigten, daß die Chlorierung der Seitenkette der Methylnicotinsäure zur CCl_3-Gruppe, sowie die Umwandlung der Methylgruppe in die COCl-Gruppe zwei unabhängig nebeneinander verlaufende Reaktionen darstellen. Die Bildung des Isocinchomeronsäurechlorids ist besonders deswegen bemerkenswert, weil dadurch wieder ein neuer Fall einer im engeren Sinne oxydierenden Wirkung des Thionylchlorids bekannt wurde.

Die bekannte Reaktionsfähigkeit α-ständiger Methylgruppen führt zu der Annahme, daß in erster Phase ein labiles Anlagerungsprodukt III von Thionylchlorid an das Methyl-pyridincarbonsäure-chlorid I, in der Pyridonmethidform II reagierend, entsteht, das in weiterer Reaktionsfolge mit Thionylchlorid über die Zwischenstufen IV und V unter Bildung von Isocinchomeronsäurechlorid VI und 6-(Trichlor-methyl)-nicotinsäure-chlorid VII reagiert:



6-Methyl-picolinsäure lieferte bei kurzdauerndem Kochen mit Thionylchlorid das Chloridchlorhydrat. Das von R. Turnau[1]) beschriebene Chlorid vom Schmp. 195° dürfte ähnlich wie die früher beschriebenen, als polymere angesehenen Pyridin-carbonsäurechloride, ein Gemisch von Säurechlorhydrat und etwas Chloridchlorhydrat gewesen sein. Bei anhaltendem Kochen der Säure mit Thionylchlorid erfolgte wie bei der Methylnicotinsäure sowohl Chlorierung als auch Oxydation der Methylgruppe zur CCl_3- und COCl-Gruppe.

Im wesentlichen der gleiche Reaktionsverlauf wurde bei der 6-Methyl-pyridin-2,4-dicarbon-säure (Uvitoninsäure) beobachtet.

Es ist noch hervorzuheben, daß bei den untersuchten methylierten Säuren im Gegensatz zu den nicht substituierten Pyridincarbonsäuren die Bildung kernchlorierter Produkte nicht zu beobachten war.

Nach diesen Erfahrungen schien auch das Verhalten des 2,6-Dimethyl-pyridins von Interesse, in besonderem Hinblick auf die Beobachtung von E. Koenigs und H. Greiner[2]), die bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Pyridin 4-Pyridyl-pyridinium-chlorid-chlorhydrat erhalten hatten. Die erst bei etwa 180° im Druckrohr hinreichend rasch erfolgende Umsetzung ergab als einziges Reaktionsprodukt ein Hexachlorlutidin, das bei der Hydrolyse Dipicolinsäure lieferte. Daraus geht hervor, daß das Thionylchlorid sämtliche Wasserstoffatome der beiden Methylgruppen des Lutidins durch Chlor substituiert hatte. Das Ausbleiben einer Umsetzung im Sinne der von Koenigs und Greiner beim Pyridin beobachteten Reaktion dürfte durch die sterische Behinderung des Pyridin stickstoffs durch die beiden α-ständigen Methylgruppen bewirkt sein.

Beschreibung der Versuche

6-Methyl-nicotinsäure-chlorid-chlorhydrat

1 g fein gepulverte 6-Methyl-nicotinsäure wurde in 3 ccm Thionylchlorid eingetragen und einige Minuten lang bis zur

---

[1]) Monatsh. Chem. **26**, 537 (1905).
[2]) Ber. **64**, 1049 (1931).

Lösung erwärmt. Das Thionylchlorid wurde nun im Vakuum vertrieben und der krystalline Rückstand durch Vakuumsublimation gereinigt (12 mm, 100° Badtemp.). Während sich ein Großteil der Substanz unter Dunkelfärbung zersetzte, sublimierten farblose, glänzende Nädelchen, die sich, ohne einen charakterisierten Schmelzpunkt zu zeigen, etwa ab 120° zersetzten.

0,1170 g Subst.: 0,1716 g AgCl.

$C_7H_7ONCl_2$ Ber. Cl 36,94 Gef. Cl 36,28

6-(Trichlor-methyl)-nicotinsäure-methylester

4 g 6-Methylnicotinsäure wurden in 40 ccm Thionylchlorid gelöst, die Lösung auf 4 Druckrohre verteilt und 6 Stunden lang auf 120° erhitzt. Der Inhalt der Rohre, die starken Überdruck zeigten, wurde vereinigt, das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, seine Reste i. V. vertrieben und der dunkelbraune Rückstand in Äther aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren von einem ätherunlöslichen, humusartigen Rückstand wurde die rotgelbe Lösung abgedampft und der Rückstand mit 10 ccm Methylalkohol versetzt. Dabei setzten sich die Säurechloride unter lebhaftem Aufsieden zu den Methylestern um. Nach Zusatz von Sodalösung wurde abgesaugt und mit etwas Wasser gewaschen. Das zwischen etwa 70—120° schmelzende Estergemisch wurde mit 150 ccm heißem Wasser einige Zeit lang im Wasserbade digeriert, vom Ungelösten A abfiltriert, das Filtrat mit Tierkohle entfärbt und bis zur Krystallisation eingeengt. Beim Abkühlen schieden sich feine Nädelchen vom Schmp. 158° aus, die nach erneutem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 162° schmolzen und sich als halogenfrei erwiesen. Ausbeute 0,8 g. Durch den Schmelzpunkt und die Analysenwerte erscheint die Substanz hinreichend als Isocinchomeronsäure-dimethylester[1]) identifiziert. Ein Mischungsschmelzpunkt mit der Type zeigte keine Depression.

0,0245 g Subst.: 1,61 ccm N (20°, 747 mm). — 0,0577 g Subst.: 0,1385 g AgJ.

$C_9H_9O_4N$ Ber. N 7,18 OCH_3 31,80 Gef. N 7,52 OCH_3 31,72

[1]) H. Meyer u. F. Staffen, Monatsh. Chem. **34**, 251 (1913).

Der in Wasser unlösliche, tiefer schmelzende Rückstand A wurde aus verdünntem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und weiter durch Vakuumsublimation gereinigt. Die Substanz bildete dann farblose, kurze Nädelchen vom Schmp. 82—84°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und heißem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Wasser, nahezu unlöslich in kaltem Wasser. Ausbeute 2,8 g.

0,0345 g Subst.: 1,74 ccm N (21°, 733 mm). — 0,0717 g Subst.: 0,0613 g AgJ. — 0,0884 g Subst.: 0,1477 g AgCl.

$C_8H_6O_2NCl_3$	Ber. N 5,51		OCH_3 12,20		Cl 41,81
	Gef. „ 5,65		„ 11,30		„ 41,33

Bei der Methoxylbestimmung färbte sich die Lösung der Substanz in Jodwasserstoffsäure durch freiwerdendes Jod tief braunschwarz. Die nach beendeter Analyse im Kochkölbchen verbliebene Lösung wurde durch Erwärmen i. V. von der überschüssigen Jodwasserstoffsäure befreit und der Rückstand wiederholt am Wasserbade mit konz. Salzsäure abgedampft. Der schließlich jodfreie Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und lieferte beim Erhitzen mit einer Lösung von Kupferacetat einen Niederschlag des charakteristischen, giftgrünen Doppelsalzes, welches das 6-methyl-nicotinsaure Kupfer mit Kupferacetat bildet[1]). Durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff wurde eine halogenfreie Säure vom Schmp. 202° erhalten, welche die dem Kupfersalz zugrunde liegende 6-Methylnicotinsäure darstellte.

Zur Sicherstellung der Konstitution wurden 0,3 g des Esters mit 3 ccm 80%iger Schwefelsäure bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung erhitzt. Nach dem Verdünnen wurde die Schwefelsäure mit der eben ausreichenden Menge Bariumchloridlösung gefällt und das Filtrat bis zur Krystallisation eingeengt. Die erhaltene Substanz wurde durch den Schmelzpunkt (242°), Mischungsschmelzpunkt und eine Kontrollanalyse als Isocinchomeronsäure erkannt.

Die gleichen Reaktionsprodukte wurden durch 15-stündiges Kochen von 6-Methylnicotinsäure oder ihres Chlorhydrats mit der 5-fachen Menge Thionylchlorid im offenen Gefäß erhalten, doch war das Reaktionsgemisch weitaus dunkler gefärbt als das im Druckrohr erhaltene und demnach auch die Menge des humusartigen Rückstandes, der beim Aufnehmen der rohen Säurechloride in Äther zurückblieb, erheblich größer. Auffallend war auch, daß das Mengenverhältnis der Ester zu-

[1]) E. Benary u. H. Psille, Ber. **57**, 833 (1924); R. Graf, dies. Journ. (2) **133**, 22 (1932).

gunsten des Isocinchomeronsäure-dimethylesters verschoben war. So wurden aus 3 g der Säure 1,5 g Isocinchomeronsäure-ester und 0,8 g Trichlormethyl-nicotinsäure-ester erhalten.

Die Versuche zur Klärung des Reaktionsverlaufes zeigten, daß die Wege zur Bildung der beiden Ester zwei unabhängig nebeneinander verlaufende Reaktionen darstellen. — Keinesfalls konnte die Bildung des Isocinchomeronsäure-esters von einer immerhin möglichen Verunreinigung des Ausgangsmateriales durch Isocinchomeronsäure herrühren, wie eine peinlich durchgeführte Reinheitsprüfung der angewandten Methylnicotinsäure zeigte. — Auch die Möglichkeit der Entstehung von Isocinchomeronsäure-ester aus primär gebildetem Trichlormethylnicotinsäureester wurde ausgeschaltet: 0,4 g Trichlormethylnicotinsäure-ester wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb der Ester unverändert und völlig schmelzpunktsrein. — Andererseits erscheint auch die Bildung des Trichlormethylnicotinsäure-chlorids aus primär gebildetem Isocinchomeronsäurechlorid durch weitere Einwirkung von Thionylchlorid ausgeschlossen, da Isocinchomeronsäurechlorid mit Thionylchlorid im Einschlußrohr mehrere Stunden lang auf 180° erhitzt völlig unverändert blieb.

6-(Trichlor-methyl)-nicotinsäure

Eine Lösung von 2,3 g des Esters in 100 ccm Alkohol wurde mit 9,1 ccm alkoholischer n-Kalilauge 2 Stunden lang bei gelinder Wärme verseift. Die Lösung reagierte dann neutral und war nahezu frei von Chlorid-Ion. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Säure mit der berechneten Menge n-Salzsäure ausgefällt. Ausbeute 1,5 g. Bei der Verseifung und namentlich beim Zusatz der Salzsäure trat ein eigenartiger, an faules Obst erinnernder Geruch auf. Die Säure bildete nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 183—184°. Aus heißem Wasser feine, lange Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Löslich in heißem Benzol, leicht löslich in Alkohol und heißem Chloroform, mäßig löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser. Bei anhaltendem Sieden mit Wasser, rascher mit verdünnten Laugen, wird die CCl_3-Gruppe hydrolysiert.

0,0372 g Subst.: 0,0650 g AgCl. — 0,1063 g Subst. verbrauchten (in alkoholischer Lösung) 4,49 ccm n/10-KOH.

$C_7H_4O_2NCl_3$	Ber. Cl	44,24	Mol.-Gew.	240,4
	Gef. „	43,63	„	236,7

Phenylester. Erhalten aus dem Chlorid (durch 1-stündiges Kochen der Säure mit Thionylchlorid, strahlig-krystalline Masse vom Schmp. 33—35°) mit Phenol in üblicher Weise. Aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle farblose Blättchen vom Schmp. 87—89°.

0,0521 g Subst.: 2,05 ccm N (17°, 739 mm). — 0,0642 g Subst.: 0,0867 g AgCl.

$C_{13}H_8O_2NCl_3$ Ber. N 4,43 Cl 33,62 Gef. N 4,50 Cl 33,41

6-Methyl-picolinsäure-chlorid-chlorhydrat

2 g fein gepulverte, krystallwasserfreie 6-Methyl-picolinsäure wurden mit 15 ccm Thionylchlorid auf dem Wasserbade bis zur Lösung gelinde erwärmt. Die schwach rötlichbraune Lösung lieferte bei Zusatz von Äther eine reichliche Menge eines feinkrystallinen Niederschlages, der mit etwas Äther gewaschen und in einem trockenen Luftstrom vom Äther befreit wurde. Die Substanz reagiert lebhaft mit Luftfeuchtigkeit unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung von Methylpicolinsäure-chlorhydrat. Die frisch dargestellte Substanz schmolz bei 120° u. Zers.

0,1088 g Subst.: 0,1564 g AgCl.

$C_7H_7ONCl_2$ Ber. Cl 36,94 Gef. Cl 35,56

Die frisch dargestellte Substanz löste sich in konz. Ammoniak unter lebhafter Reaktion. Beim Eindunsten krystallisierten lange, farblose Nädelchen des Amids, die aus heißem Wasser umkrystallisiert bei 113–115° schmolzen. Ein Mischungsschmelzpunkt mit der auf anderem Wege erhaltenen Substanz[1]) zeigte keine Depression.

6-(Trichlor-methyl)-picolinsäure-methylester

4 g 6-Methyl-picolinsäure-chlorhydrat wurden mit 40 ccm Thionylchlorid 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, die Lösung auf 4 Druckrohre verteilt und 10 Stunden lang auf 180° erhitzt. Der vorher rotbraune Inhalt der Rohre, die starken Überdruck zeigten, war dann gelb. Das nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids zurückbleibende ölige Säurechlorid setzte sich mit Methylalkohol unter lebhafter Reaktion zum Ester um, der nach Zusatz von Sodalösung abgesaugt und mit

[1]) H. Meyer, Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**, 323 (1925).

etwas Wasser nachgewaschen wurde. Der rohe Ester (6 g) wurde mit 150 ccm heißem Wasser digeriert und dann abfiltriert.

Aus dem stark eingeengten Filtrat schieden sich beim Abkühlen farblose Nadeln aus, die nochmals aus wenig Wasser umkrystallisiert bei 118—120° schmolzen. Ausbeute 0,3 g. Ein Mischungsschmelzpunkt mit Dipicolinsäure-dimethylester zeigte keine Depression.

Der ungelöste Anteil des Rohesters war nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 108—110° schmelzpunktskonstant. Charakteristisch ist, daß die anschießenden prächtigen, plattenförmigen, spröden Krystallaggregate auf der Flüssigkeitsoberfläche lebhaft rotieren. Ausbeute 4,2 g. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol.

0,0824 g Subst.: 4,13 ccm N (19°, 751 mm). — 0,1404 g Subst.: 0,1293 g AgJ. — 0,1144 g Subst.: 0,1948 g AgCl.

$C_8H_6O_2NCl_3$	Ber. N 5,51	OCH_3 12,20	Cl 41,81
	Gef. „ 5,79	„ 12,17	„ 42,12

Die Lösung der Substanz in Jodwasserstoffsäure färbte sich beim Kochen durch freiwerdendes Jod tief dunkelbraun, was auf die Resubstitution des Chlors gegen Wasserstoff hinwies. Der Ester lieferte ebenso wie die freie Säure beim Kochen mit 80 %iger Schwefelsäure unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Dipicolinsäure.

Zu den gleichen Reaktionsprodukten führte auch andauerndes Kochen von Methylpicolinsäure mit Thionylchlorid im offenen Gefäß, doch war die Ausbeute an Estergemisch wesentlich geringer und auch das Rohprodukt durch dunkelgefärbte Beimengungen stark verunreinigt.

6-(Trichlor-methyl)-picolinsäure

Erhalten aus dem Ester analog wie die Trichlormethylnicotinsäure. Bei der Verseifung des Esters trat angenehmer Pfirsichgeruch auf. Die Säure bildete, aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, kurze, farblose Nädelchen vom Schmp. 140—143°. Leicht löslich in heißem Methylalkohol, löslich in heißem Chloroform, Benzol, Aceton, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

0,1213 g Subst.: 0,2079 g AgCl. — 0,1283 g Subst. verbrauchten (in alkoholischer Lösung) 5,48 ccm n/10-KOH.

$C_7H_4O_2NCl_3$	Ber. Cl 44,24	Mol.-Gew. 240,4
	Gef. „ 42,40	„ 234,3

Hydrolyse: 1,4 g der Säure wurden mit 10 ccm 80%iger Schwefelsäure knapp zum Sieden erhitzt bis die Chlorwasserstoffentwicklung nachließ. Nach dem Verdünnen schieden sich reichlich farblose Krystallnadeln aus, die nochmals aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert bei 239° (Zers.) schmolzen. Aus der schwefelsauren Mutterlauge ließ sich nach Ausfällen mit der eben ausreichenden Menge Bariumchloridlösung durch Einengen eine weitere Menge der Substanz gewinnen. Der Schmelzpunkt und eine Kontrollanalyse charakterisierten die Substanz als Pyridin-2,6-dicarbonsäure.

0,1186 g Subst. verbrauchten 14,28 ccm n/10-KOH.

$C_7H_5O_4N$ Ber. Mol.-Gew. 167,0 Gef. Mol.-Gew. 166,1

Amid: Erhalten über das Chlorid (aus der Säure mittels Thionylchlorid, ölig) durch Umsetzung mit konz. Ammoniak. Aus verdünntem Methylalkohol derbe Kryställchen vom Schmp. 119—122°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, etwas löslich in heißem, nahezu unlöslich in kaltem Wasser.

0,0331 g Subst.: 3,35 ccm N (22°, 739 mm). — 0,0514 g Subst.: 0,0934 g AgCl.

$C_7H_5ON_2Cl_3$ Ber. N 11,70 Cl 44,43 Gef. N 11,39 Cl 44,95

Die Umsetzung des Methylesters mit alkoholischem Ammoniak erfolgte träge und selbst bei längerem Stehen nur unvollständig, während sich Pyridin-2-carbonsäure-ester sonst im allgemeinen mit Ammoniak glatt zum Amid umsetzen lassen.

6-(Trichlor-methyl)-pyridin-2,4-dicarbonsäure-dimethylester

4 g 6-Methyl-pyridin-2,4-dicarbonsäure (Uvitoninsäure) wurden in 40 ccm Thionylchlorid durch 8-stündiges Kochen gelöst, die Lösung auf 4 Druckrohre verteilt und 10 Stunden lang auf 180° erhitzt. Die weitere Aufarbeitung zum Ester erfolgte in der oben beschriebenen Weise.

Ein Auszug des Rohesters mit heißem Wasser lieferte ein Filtrat, aus dem sich nach dem Einengen zarte, lange, farblose Nadeln ausschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser bei 148—150° schmolzen. Ausbeute 0,2 g. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem bisher nicht beschriebenen Pyridin-2,4,6-tricarbonsäure-trimethylester. Ein Mischungsschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat (erhalten durch Veresterung von Pyridin-2,4,6-tricarbonsäure mit Methylalkohol-Schwefelsäure) vom Schmp. 150—152° zeigte keine Depression. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, löslich in heißem Wasser, mäßig löslich in kaltem Wasser.

0,0583 g Subst.: 2,91 ccm N (23°, 746 mm). — 0,0501 g Subst.: 0,1332 g AgJ.

$C_{11}H_{11}O_6N$ Ber. N 5,53 OCH_3 36,77 Gef. N 5,65 OCH_3 35,14

Der durch Extrahieren mit heißem Wasser vorgereinigte Ester wurde aus verdünntem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, weiter durch Vakuumsublimation gereinigt und durch nochmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol in Form kurzer, schwach gelblicher Nädelchen vom Schmp. 114—116° erhalten. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, nahezu unlöslich in kaltem Wasser. Ausbeute 2 g.

0,0872 g Subst.: 3,53 ccm N (22°, 748 mm). — 0,0640 g Subst.: 0,0932 g AgJ. — 0,1098 g Subst.: 0,1543 g AgCl.

$C_{10}H_8O_4NCl_3$	Ber.	N 4,48	OCH_3	19,86	Cl	34,05
	Gef.	„ 4,60	„	19,24	„	34,77

Versuche, die freie Säure durch Verseifen des Esters darzustellen, mißlangen. Nach dem Ansäuern der Lösung des verseiften Esters, die stark faulig roch, mit der berechneten Menge Salzsäure ließ sich aus der ölig-trüb gewordenen Lösung keine charakterisierbare Substanz isolieren.

2,6-Di-(trichlor-methyl)-pyridin

Eine Lösung von 10 g 2,6-Lutidin-chlorhydrat in 100 ccm Thionylchlorid wurde auf 10 Druckrohre verteilt und 20 Stunden lang auf 180° erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids erhaltene rotgelbe, ölige Rückstand wurde in Äther aufgenommen, von geringen Mengen unveränderten Lutidinchlorhydrats abfiltriert und das ätherische Filtrat wiederholt mit Sodalösung geschüttelt. Die ätherische Lösung lieferte nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen strahligkrystallinen Rückstand, der bei der Vakuumdestillation nahezu vollständig zwischen 165—175° (bei 12 mm Hg) als schwach gelbes, bald grobkrystallin erstarrendes Öl überging. Ausbeute 12 g. Das zwischen 70—80° schmelzende Produkt wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und bildete weiter durch Vakuumsublimation gereinigt farblose, geschmeidige, flache Nadeln vom Schmp. 86—87°, der auch nach nochmaligem Umkrystallisieren der Substanz aus verdünntem Methylalkohol, aus dem die Substanz in prächtigen, silberig-glänzenden Bändern erscheint, unverändert blieb. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol, Äther, nahezu unlöslich in Wasser.

0,0682 g Subst.: 2,67 ccm N (18°, 745 mm). — 0,0802 g Subst.: 0,2227 g AgCl.

$C_7H_3NCl_6$ Ber. N 4,46 Cl 67,80 Gef. N 4,50 Cl 68,69

Die Umsetzung der freien Base mit Thionylchlorid unter den gleichen Bedingungen führte im wesentlichen zum gleichen Ergebnis, doch war die Ausbeute an Hexachlorlutidin infolge teilweiser Verharzung der Base geringer und das Reaktionsprodukt unreiner.

Die Hydrolyse des Hexachlorlutidins mit 80%iger Schwefelsäure führte zu Dipicolinsäure, die, wie der Schmelzpunkt (236—237°) und eine Kontrollanalyse zeigte, einheitlich zusammengesetzt und frei von chlorhaltigen Nebenprodukten war.

Durch Erhitzen des Hexachlorlutidins mit Methylalkohol–Schwefelsäure gelang es, je nach Wahl der Reaktionsbedingungen, nur die eine oder beide CCl_3-Gruppen in die Carbomethoxylgruppe überzuführen.

2 g Hexachlorlutidin, 15 ccm konz. Schwefelsäure, 4 ccm Methylalkohol, 130°, 2 Stunden. Nach dem Eintragen in Sodalösung wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels verbliebene Rückstand aus verdünntem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die erhaltene Substanz vom Schmp. 108—111° wurde durch den Krystallhabitus, Mischungsschmelzpunkt und eine Kontrollanalyse als identisch mit dem oben beschriebenen 6-(Trichlor-methyl)-picolinsäure-methylester erkannt. Ausbeute 0,5 g.

1 g Hexachlorlutidin, 15 ccm konz. Schwefelsäure, 1 ccm Methylalkohol, 220°, 2 Stunden. Aus dem stark dunkelgefärbten Reaktionsgemisch ließen sich 0,05 g Dipicolinsäure-dimethylester vom Schmp. 120 bis 122° isolieren.

Mitteilung aus der biochemischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Deutschen Universität in Prag

Über die Cyclisierung der Geraniumsäure

Von **Konrad Bernhauer** und **Rudolf Forster**

(Eingegangen am 8. Oktober 1936)

Nach Tiemann und Semmler[1]) erhält man bei der Cyclisierung der Geraniumsäure durch mehrtägiges Digerieren derselben mit 65—70%iger Schwefelsäure unter 0° vornehmlich α-Cyclogeraniumsäure; ein Teil der Geraniumsäure bleibt unverändert und ferner entsteht auch etwas β-Cyclogeraniumsäure und Oxydihydrogeraniumsäure. Die Ausbeute läßt bei diesem Verfahren sehr zu wünschen übrig. So erhielten Kuhn und Wendt[2]) nach dieser Methode aus 150 g Geraniumsäure 58 g an reiner α-Cyclogeraniumsäure. Wenn man nach Tiemann und Schmidt[3]) die Geraniumsäure unter 0° in 4 Teile konz. Schwefelsäure einträgt, die Mischung langsam auf 50° erwärmt und dann in Wasser gießt, so entsteht mehr β-Cyclogeraniumsäure, ohne daß es jedoch gelang, dieselbe aus dem Reaktionsprodukt in krystallisiertem Zustand zu isolieren. Nach Haarmann und Reimer[4]) kann statt Schwefelsäure auch Phosphorsäure oder Metaphosphorsäure verwendet werden, doch ergab Schwefelsäure stets die beste Ausbeute.

Da wir größere Mengen α-Cyclogeraniumsäure benötigten, studierten wir vor einigen Jahren die Cyclisierung der Geraniumsäure und arbeiteten dabei ein auf der Einwirkung von Ameisensäure oder Eisessig mit etwas konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze basierendes Verfahren zur Darstellung der α-Cyclogeraniumsäure aus, bei dem man in kurzer Zeit Ausbeuten

[1]) Ber. **26**, 2725 (1893); **31**, 882 (1898); **33**, 3710 (1900).
[2]) Ber. **69**, 1553 (1936). [3]) Ber. **33**, 3710 (1900).
[4]) D.R.P. 75062.

von 70—80% erhält (in kleinen Versuchen gelang sogar eine fast quantitative Umwandlung).

Zur Darstellung der Geraniumsäure oxydierten wir Citral mit Silberoxyd und erhielten Ausbeuten von rund 70% d. Th. Tiemann und Semmler[1]) oxydierten Citral mittels Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung; die genannten Autoren gaben jedoch später an, daß dieses Verfahren zur Darstellung größerer Mengen Geraniumsäure nicht geeignet sei und empfahlen den Weg über das Citraloxim[2]). Die von uns angegebene Arbeitsweise kann jedoch für die Darstellung der Geraniumsäure durchaus empfohlen werden, da dieselbe wegen der leichten Regenerierbarkeit des Silbers wesentlich billiger ist als der Weg über das Citraloxim.

Wir versuchten auch, in ähnlicher Weise wie Kuhn und Wendt (a. a. O.) von der α-Cyclogeraniumsäure über das Dibromid und Abspaltung von Bromwasserstoff zur Dehydrogeraniumsäure zu gelangen[3]), doch verliefen diese Versuche gleichfalls negativ.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Geraniumsäure. 40 g Citral (frisch destilliert) werden mit einer Mischung von 90 g Silberoxyd in 200 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol vermengt und dann innerhalb 2 Stunden eine Lösung von 40 g Natriumhydroxyd in 80 ccm Wasser in kleinen Portionen unter guter Kühlung zugesetzt, da starke Erwärmung auftritt. Nach beendetem Zusatz wird noch etwa $2\,^1/_2$ Tage auf der Schüttelmaschine behandelt. Vom abgeschiedenen Silber wird abfiltriert, mit heißem Wasser gründlich nachgewaschen, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das abgeschiedene hellbraune Öl in Äther aufgenommen, der Ätherextrakt mit wenig Natriumcarbonatlösung von Schwefelsäurespuren befreit, über Chlorcalcium getrocknet und der Äther entfernt. Bei der Vakuumdestillation geht nach einem geringen Vorlauf die Geraniumsäure konstant bei 150—152° (14 mm) über. Ausbeute 30 bis 33 g, also rund 70% d. Th.

Vergleichende Versuche über die cyclisierende Wirkung verschiedener Säuren. Es wurden verschiedene Säuren sowie Säuregemische auf die Geraniumsäure bei bestimmter Temperatur eine bestimmte Zeit einwirken gelassen. Sodann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, wobei sich die α-Cyclogeraniumsäure

---

[1]) Ber. **23**, 3556 (1890). [2]) Ber. **26**, 2717 (1893).
[3]) Dissertation R. Forster, Prag 1933.

krystallinisch abschied (oder nur ein Öl ausfiel, bei negativem Versuchsverlauf). Die feste Abscheidung wurde abgesaugt, getrocknet und gewogen (Ausbeute an Rohprodukt); nach der Reinigung wurde sodann die α-Cyclogeraniumsäure identifiziert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle wiedergegeben. Analog der Versuchsanordnung c und d sowie sodann auch unter Variation der Versuchsbedingungen wurden auch Versuche mit konz. Salzsäure, Chloressigsäure, Trichloressigsäure, Arsensäure, Metaphosphorsäure und unterphosphoriger Säure durchgeführt, wobei jedoch keine Cyclisierung beobachtet werden konnte.

	Geraniumsäure g	Agenzien	Temp.	Dauer Std.	Rohausbeute an α-Cyclogeraniumsäure g	%
a	5	10 g Ameisensäure	im siedenden Wasserbad	6	4,23	84,6
b	5	12 g Eisessig + 0,55 ccm konz. H_2SO_4		6	4,1	82
c	2	0,4 ccm H_3PO_4 (d 1,7)		6	1,5	30
d	2	5 g Eisessig + 0,4 ccm H_3PO_4 (d 1,7)		6	0	0
e	2	4 g Ameisensäure + 0,2 ccm konz. H_2SO_4	Raumtemp.	24	1,98	99

Darstellung der α-Cyclogeraniumsäure. 28 g Geraniumsäure wurden unter Rückflußkühlung mit 56 g Ameisensäure 6 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach etwa 24-stündigem Stehen hatten sich 19 g α-Cyclogeraniumsäure abgeschieden. Die nach dem Absaugen erhaltene Mutterlauge wurde noch 2 Stunden in gleicher Weise erhitzt: beim Stehen trat dann keine weitere Abscheidung ein. Es wurde nun mit 150 ccm Wasser verdünnt, das abgeschiedene Öl in gleichen Teilen Äther–Petroläther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und dann mit verdünnter Lauge ausgeschüttelt. Im Ätherextrakt verblieben 1,5 g eines dunklen Öles von pfefferminzartigem Geruch (wahrscheinlich Cyclogeraniolen). Der wäßrige Anteil wurde angesäuert, das ausgefallene Öl in Äther aufgenommen; es verblieben nach dem Entfernen des Äthers 5,7 g saure Bestandteile, aus denen weitere 2 g Cyclogeraniumsäure auskrystallisierten. Die Gesamtausbeute betrug daher 21 g (70 %). Aus Petroläther (60—80°) unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, Schmp. 106°[1]).

[1]) Dieser Versuch wurde von Herrn R. Hofmann durchgeführt.

In einem anderen Versuch wurde folgendermaßen vorgegangen: 20 g Geraniumsäure und 40 g Ameisensäure 6 Stunden wie oben behandelt. Aus einer geeigneten Vakuumdestillationsapparatur wurde sodann zunächst die Ameisensäure im Vakuum abdestilliert und gleich anschließend die Cyclogeraniumsäure, die in der gekühlten Vorlage sofort krystallinisch erstarrt. $Sdp._{12}$ 139°. Ausbeute 16,8 g (84%). Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren 106°.

Wenn die Ameisensäure unter gewöhnlichem Druck abdestilliert wird, so findet Decarboxylierung der α-Cyclogeraniumsäure unter Bildung von α-Cyclogeraniolen statt. Das Destillat wurde mit verdünnter Lauge und Äther ausgeschüttelt und der ätherlösliche Anteil destilliert. Sdp. 138—141°. Der nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten rohen α-Cyclogeraniumsäure haftet auch stets der pfefferminzartige Geruch des Cyclogeraniolens an.

Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Universitäten Marburg und Königsberg

Untersuchungen über Metallalkoholate und Orthosäureester, II

Über die thermische Zersetzung der Metallalkoholate und Orthosäureester

Von **Hans Meerwein** und **Elsa Geschke**

(Eingegangen am 12. Oktober 1936)

Im Verlaufe unserer Arbeiten über Metallalkoholate und Orthosäureester fanden wir, daß diese Verbindungen beim Erhitzen eine eigenartige Spaltung erleiden, die uns den Schlüssel für das Verständnis der reduzierenden Wirkung der Metallalkoholate geliefert hat. Wir möchten daher die Besprechung dieser Reaktion der folgenden Abhandlung, welche sich mit den reduzierenden Eigenschaften der Metallalkoholate und Orthosäureester befaßt, voranschicken.

Bei der Untersuchung des Stanniäthylats $Sn(OC_2H_5)_4$ fanden wir, daß dieses unschmelzbare Alkoholat beim Erhitzen für sich unter Abspaltung von Acetaldehyd und Crotonaldehyd zerfällt. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung ergab dann, daß eine analoge, aber eindeutiger verlaufende Zersetzung des Stanniäthylats schon beim Erhitzen in alkoholischer Lösung eintritt. Hierbei wird das Stanniäthylat zu Stannoäthylat reduziert. Zur genaueren Untersuchung dieser Reaktion wurden je 10 ccm einer etwa 10%igen Stanniäthylatlösung in Röhrchen eingeschmolzen, wobei die Luft, um Oxydationen zu vermeiden, durch Stickstoff ersetzt wurde. Die Röhrchen wurden auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt und nach bestimmten Zeiten der Gehalt an entstandenem

Acetaldehyd und Stannoäthylat bestimmt[1]). Die Ergebnisse dieser Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nach Stdn.	125°		150°		170°	
	Proz. Acetaldehyd	Proz. Stannoäthylat	Proz. Acetaldehyd	Proz. Stannoäthylat	Proz. Acetaldehyd	Proz. Stannoäthylat
2	0,33	—	2,7	2,54	2,54	8,82
5	1,35	0,52	6,92	7,55	7,3	28,16
10	1,70	1,2	12,83	11,87	12,9	39,86

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, entstehen bei 125° und 150° annähernd äquivalente Mengen Stannoäthylat und Acetaldehyd. Der Reaktionsverlauf der Zersetzung von Stanniäthylat kann demnach durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$Sn(OC_2H_5)_4 = Sn(OC_2H_5)_2 + CH_3CHO + C_2H_5OH$$

Bei höherer Temperatur (170°) ist die Menge des titrierbaren Acetaldehyds viel geringer, als die Menge des entstandenen Stannoäthylats, was darauf beruht, daß der Acetaldehyd bei dieser Temperatur eine teilweise Kondensation erfährt, was sich durch das Auftreten einer Gelbfärbung der Lösungen zu erkennen gibt. Aus den erhitzten alkoholischen Lösungen des Stanniäthylats schieden sich schon in der Hitze, reichlicher beim Erkalten, große Krystalle von oktaedrischem Habitus aus, die sich bei der Untersuchung als Stanni-stanno-äthylat erwiesen[2]). In Anlehnung an die kürzlich von dem einen von uns mit Th. Bersin[3]) beschriebenen komplexen Stannialkoholate wird man das Stanni-stanno-äthylat folgendermaßen formulieren dürfen: $[Sn^{IV}(OC_2H_5)_6]Sn^{II}$.

---

[1]) Der Acetaldehyd wurde mit Hydroxylaminchlorhydrat (vgl. Sieber, Chem.-Ztg. **45**, 349), das Stannoäthylat durch Titration mit n/10-Eisenchlorid in stark salzsaurer Lösung in der Hitze unter Zusatz von Rhodankalium als Indikator bestimmt.

[2]) Analyse des Stanni-stanno-äthylats: 0,1707 g Subst.: 3,35 ccm n/5-Eisenchlorid. 0,2556 g Subst.: 0,1517 g SnO_2.

$[Sn^{IV}(OC_2H_5)_6]Sn^{II}$ Ber. Sn(2) 23,38 Sn(2+4) 46,77
Gef. „ 23,38 „ 46,74.

[3]) Ann. Chem. **476**, 113 (1929).

Noch bedeutend leichter als das Stanniäthylat, sonst aber in gleichem Sinne zerfällt das übersaure Natrium-Stanniäthylat von der Formel

$$[Sn(OC_2H_5)_6]HNa, \quad [Sn(OC_2H_5)_6]H_2,$$

dessen Bildung bei der Neutralisation alkoholischer Stanniäthylat-lösungen mit Natriumäthylat kürzlich beschrieben wurde[1]). Dies zeigen die Ergebnisse der folgenden Versuche, die im übrigen in vollkommen gleichartiger Weise wie beim Stanniäthylat ausgeführt wurden:

Nach Stdn.	125°		150°		170°		
	Proz. Acetaldehyd	Proz. Stannoäthylat	Proz. Acetaldehyd	Proz. Stannoäthylat	Proz. Acetaldehyd	Proz. Stannoäthylat	Proz. freigemachtes Na-äthylat
2	3,22	0,68	2,31	8,0	2,40	51,83	—
5	3,22	2,90	3,0	15,5	3,4	54,06	—
10	4,07	6,40	3,0	32,8	4,1	62,84	61,02

Ein Vergleich mit den beim Stanniäthylat gefundenen Zahlen läßt erkennen, daß das übersaure Natrium-Stanniäthylat etwa dreimal so rasch zerfällt wie das Stanniäthylat. Das entstehende Stannoäthylat hat nicht mehr wie das Stanniäthylat die Fähigkeit, mit dem Natriumäthylat zu einem komplexen Salz zusammenzutreten. Es wird also bei der Reaktion eine dem umgewandelten Stanniäthylat äquivalente Menge Natriumäthylat frei. In dem letzten bei 170° ausgeführten Versuch wurde die freigemachte Natriumäthylatmenge unter Verwendung von Thymolphthalein mit n/2-alkoholischer Salzsäure titriert. Die angegebenen Zahlen lassen die Äquivalenz zwischen gebildetem Stannoäthylat und freigemachtem Natriumäthylat erkennen. Dadurch, daß die Reaktion bei der Zersetzung des übersauren Natrium-Stanniäthylats alkalisch wird, ist es bedingt, daß die titrierbare Acetaldehydmenge der gebildeten Stannoäthylatmenge nicht äquivalent ist, da der Aldehyd durch das Alkali verharzt wird. Dies ist deutlich an dem Auftreten der Gelbfärbung der Lösung zu erkennen.

Eine Abscheidung von Zinn wurde in keinem Falle beobachtet, ein Beweis dafür, daß das Stannoäthylat unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen beständig ist.

[1]) a. a. O. S. 143.

Man wird annehmen dürfen, daß der leichtere Zerfall des übersauren Natrium-stanniäthylats gegenüber demjenigen des Stanniäthylats auf die Anhäufung von Äthylgruppen um das Zinnatom zurückzuführen ist. Die übersauren Calcium-, Aluminium- und Zinksalze des Stanniäthylats zeigen diesen leichteren Zerfall nicht, da sie im Gegensatz zu den Alkalisalzen in alkoholischer Lösung beim Erhitzen weitgehend in ihre Komponenten zerfallen.

Ähnlich wie das Stanniäthylat verhalten sich die Äthylate des 2-wertigen Kupfers, Nickels und Kobalts, des 3-wertigen Eisens, des 5-wertigen Antimons und des 4-wertigen Tellurs. Sie alle haben die Eigenschaft, beim Erhitzen für sich oder in alkoholischer Lösung mehr oder weniger leicht unter Abspaltung von Acetaldehyd zu zerfallen. In einzelnen Fällen wird der Acetaldehyd durch eine sekundäre Reaktion in Essigester oder Acetal verwandelt. Die Äthylate des Aluminiums, Siliciums, des 3-wertigen Antimons und des 2-wertigen Zinns zerfallen unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen nicht und werden erst bei hohen Temperaturen in anderer und meist wenig durchsichtiger Weise zersetzt[1]).

Mit der Abspaltung von Acetaldehyd aus den obengenannten Alkoholaten läuft in allen Fällen gleichzeitig eine Reduktion der Alkoholate einher. Ebenso wie das Stanniäthylat in Stannoäthylat geht das Eisen-3-äthylat in Eisen-2-äthylat, das Antimon-5-äthylat in Antimon-3-äthylat über. Die Äthylate des Kupfers, Nickels, Kobalts und Tellurs werden bis zu den Elementen reduziert. Bei den Alkoholaten derjenigen Elemente, bei denen eine Reduktion zu einem Alkoholat von niederer Wertigkeitsstufe oder eine Reduktion zum Metall selbst nicht

---

[1]) Über die thermische Zersetzung der Aluminiumalkoholate vgl. Tischtschenko, Chem. Zentralbl. **1900**, I, 585, des Calcium- und Bariumäthylats vgl. Destrem, Ann. chim. phys. (5) **27**, 23 u. 29, des Zinkisobutylats Tolkatschew, Chem. Zentralbl. **1901**, II, 1200. Sehr eigenartig verläuft die bei relativ niedriger Temperatur (190—200°) erfolgende Spaltung des Thalliumäthylats, bei der reichliche Mengen von Wasserstoff und Alkohol entstehen (Lamy, Ann. chim. phys. (4) **3**, 388 (1864). Eine befriedigende Erklärung für diese Zersetzung konnte bisher nicht gefunden werden.

möglich ist, tritt, vorausgesetzt daß der Luftsauerstoff ausgeschlossen wird[1]), keine Abspaltung von Acetaldehyd ein. Im einzelnen ist zu den Versuchen noch folgendes zu bemerken:

Kupfer-, Nickel- und Kobalt-äthylat sind in Alkohol völlig unlöslich. Wir haben daher für unsere Versuche die kürzlich beschriebenen[2]) komplexen Kupfer-, Nickel- und Kobalt-Aluminiumäthylate der Formel $[Al(OC_2H_5)_4]_2Me^{II}$ verwandt. Wir konnten dies tun, nachdem wir uns davon überzeugt hatten, daß das Aluminiumäthylat unter den eingehaltenen Bedingungen unverändert bleibt. Das Ergebnis der Erhitzungsversuche, die im übrigen in gleicher Weise wie beim Stanniäthylat angegeben ausgeführt wurden, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Temp. 150°

Nach Stdn.	Cu–Al-äthylat		Ni–Al-äthylat		Co–Al-äthylat	
	Proz. Acetaldehyd	Proz. zersetztes Alkoholat	Proz. Acetaldehyd	Proz. zersetztes Alkoholat	Proz. Acetaldehyd	Proz. zersetztes Alkoholat
5	15,08	20,0	10,53	37,57	11,26	—
10	25,13	42,5	39,10	63,83	25,25	64,03

In den erhitzten Röhrchen hatte sich das Kupfer, Nickel und Kobalt in metallischer Form abgeschieden. Es wurde analytisch nachgewiesen, daß es sich um die Metalle und nicht etwa um Metallverbindungen handelt. Bei den Versuchen mit Kupfer–Aluminiumäthylat konnten in den erhitzten Lösungen mit Natronlauge in Gegenwart von Tartrat keine Cupro-ionen nachgewiesen werden. Der Zerfall des Kupfer-, Nickel- und Kobalt-äthylats geht also nach folgender Gleichung vor sich:

$$Me(OC_2H_5)_2 = Me + CH_3CHO + C_2H_5OH.$$

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß das Nickel- und Kobaltäthylat etwa gleich schnell, das Kupferäthylat dagegen wesentlich langsamer zerfällt. Die titrierbare Aldehydmenge ist in allen Fällen geringer, als der zersetzten Menge des Metallalkoholats entspricht. Die Vermutung, daß der Acet-

[1]) Über die Entstehung von Acetaldehyd bei der Autoxydation der Metallalkoholate wird in der nachfolgenden Abhandlung berichtet.

[2]) Ann. Chem. **476**, 137 (1929).

aldehyd unter der Einwirkung des Aluminiumäthylats in Essigester übergegangen sei, bestätigte sich nicht. Es muß also angenommen werden, daß der Aldehyd in anderer Weise verändert wird.

Das Ferriäthylat zersetzt sich außerordentlich leicht, schon beim Aufbewahren im Exsiccator unter Abspaltung von Acetaldehyd. Beim Erhitzen der unter Stickstoff eingeschmolzenen alkoholischen Lösungen von Ferriäthylat auf 125° scheiden sich tiefschwarz gefärbte gefiederte Krystalle ab, deren Natur wir noch nicht mit Sicherheit feststellen konnten. Unsere Vermutung, daß es sich um Ferri–Ferro-äthylat handelt, hat sich nicht als richtig erwiesen. Gleichzeitig wird Acetaldehyd abgespalten. Nach dem Erhitzen wurde der Rückgang an Ferriäthylat durch Titration mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung ermittelt. Das Ergebnis der Erhitzungsversuche ist in folgender Tabelle wiedergegeben:

Temp. 125°

Nach Stunden	Proz. umgewandeltes Ferriäthylat	Proz. Acetaldehyd
1	10,5	13
2		20
5		10

Der Prozentberechnung haben wir folgende Zerfallsgleichung des Ferriäthylats zugrunde gelegt:

$$2\,Fe(OC_2H_5)_3 = 2\,Fe(OC_2H_5)_2 + CH_3CHO + C_2H_5OH$$

Auffallend ist der Rückgang an Acetaldehyd; es ist anzunehmen, daß der Aldehyd beim längeren Erhitzen verharzt wird oder irgendeine andere Veränderung erleidet. Die Zersetzung des Ferriäthylats muß in seinen Einzelheiten noch durch weitere Versuche geklärt werden.

Das Antimonpentaäthylat, $Sb(OC_2H_5)_5$, zersetzt sich schon bei der Destillation unter vermindertem Druck, teilweise auch schon beim längeren Aufbewahren, wobei ein intensiver Geruch nach Acetal bez. Paraldehyd auftritt. Diese beiden Substanzen lassen sich durch den Geruch schwer unterscheiden. Rasch und vollständig erfolgt die Zersetzung des Antimonpentaäthylats beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck und beim Kochen der alkoholischen Lösung. Bei der langsamen

Zersetzungsdestillation erhielten wir aus 9,3 g Antimon-pentaäthylat: 1,63 g Acetal, 0,06 g Acetaldehyd, etwa 1,2 g Alkohol und 1,57 g Antimonigsäureester. Der Destillationsrückstand bestand aus einem Gemisch von Antimontrioxyd und Antimonpentoxyd. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Zersetzung des Antimon-pentaäthylats nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$2\,Sb(OC_2H_5)_5 = 2\,Sb(OC_2H_5)_3 + CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + CH_3CHO + H_2O$$

Das bei der Reaktion entstehende Wasser zersetzt einen Teil des Antimon-pentaäthylats und des entstehenden Antimonigsäureesters unter Abspaltung von Alkohol zu den Oxyden, die im Rückstand bleiben.

Glatter noch verläuft die Zersetzung des Antimon-pentaäthylats beim Kochen desselben in alkoholischer Lösung. Beim 30-stündigen Kochen von 5 g Antimon-pentaäthylat in 50 ccm absolutem Alkohol unter Durchleiten von Wasserstoff wurden neben der berechneten Menge Acetaldehyd 1 g Acetal und 2,04 g Antimonigsäureester nachgewiesen.

Die Zersetzung des Tellur(4)äthylats bei der langsamen Destillation unter gewöhnlichem Druck verläuft nicht ganz durchsichtig. Als Spaltungsprodukte wurden zur Hauptsache Tellur und Alkohol erhalten; daneben entstand nur wenig Acetaldehyd. Acetal ließ sich nicht nachweisen. Wir hatten erwartet, daß das Telluräthylat nach folgender Gleichung zerfallen würde:

$$Te(OC_2H_5)_4 = Te + 2\,C_2H_5OH + 2\,CH_3CHO$$

Eine Gegenüberstellung der hiernach berechneten und der tatsächlich gefundenen Reaktionsprodukte zeigt jedoch, daß der Zerfall zum erheblichen Teil in anderer Richtung verläuft. Angewandt wurden 18,2 g Telluräthylat, die Erhitzungstemperatur betrug 170—180°.

	Berechnet:	Gefunden:
Tellur	7,54 g	7,30 g
Acetaldehyd . . .	5,20 g	0,37 g
Alkohol	5,33 g	7,30 g

Überraschend ist der große Fehlbetrag an Acetaldehyd. Es hat sich nicht aufklären lassen, worauf dieser Fehlbetrag zurückzuführen ist.

Der Zerfall des Telluräthylats erfolgt langsam schon beim Kochen der alkoholischen Lösung, unter gleichzeitiger Abscheidung von Tellur und Tellurdioxyd. Nach 52-stündigem Kochen einer 10%igen alkoholischen Telluräthylatlösung unter Durchleiten von Wasserstoff wurden 30% der nach der angegebenen Gleichung berechneten Menge Acetaldehyd abgespalten.

Nicht wesentlich durchsichtiger verläuft die Spaltung des Tellur(4)methylats. Auch hier wurde als Hauptprodukt Methylalkohol erhalten, daneben ließen sich nur sehr geringe Mengen Formaldehyd nachweisen.

Mitteilungen aus den Chemischen Instituten der Universitäten Marburg und Königsberg

Über die reduzierende Wirkung der Metallalkoholate, II

Von **Hans Meerwein**

Mitbearbeitet von **B. v. Bock, Br. Kirschnick, W. Lenz** und **A. Migge**[1])

(Eingegangen am 12. Oktober 1936)

Vor längerer Zeit haben H. Meerwein und R. Schmidt[2]) eine Methode zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen beschrieben, die darin besteht, daß man auf die Lösungen dieser Verbindungen in primären Alkoholen Aluminiumalkoholate oder Magnesium-halogenalkoholate bei Zimmertemperatur oder in der Siedehitze einwirken läßt.

Die Reaktion besteht in ihrem Endeffekt in einem Austausch der Carbonyl- und Alkoholgruppen der beiden miteinander reagierenden Komponenten; z. B.:

$$R.CHO + R'.CH_2OH \rightleftarrows R.CH_2OH + R'.CHO.$$

Die Reaktion ist naturgemäß umkehrbar, indem sich die entstehenden Aldehyde bzw. Ketone mit dem Alkoholaten der neu gebildeten Alkohole in ganz analoger Weise umsetzen. Das sich einstellende Gleichgewicht kann durch Entfernung der einen Komponente durch Abdestillieren oder bei den Aldehyden auch durch Überführung derselben in Säureester, mehr oder weniger vollständig nach der einen oder anderen Seite verschoben werden.

Dieses Reduktionsverfahren ist unabhängig von uns, wenn auch zeitlich erheblich später, von W. Ponndorf[3]) und M. A.

---

[1]) Vgl. deren Dissertationen, Königsberg 1926 und 1927.

[2]) Ann. Chem. **444**, 221 (1925).

[3]) Ztschr. angew. Chemie **39**, 138 (1926).

Verley[1]) aufgefunden worden[2]). Die Arbeiten der genannten Autoren bringen insofern eine Ergänzung und Erweiterung der von uns beschriebenen Methode, als sie auch die Verwendbarkeit der sekundären Alkohole erweisen, Versuche, die wir, da sie nichts prinzipiell Neues bieten, seinerzeit zurückgestellt hatten. Insbesondere hat sich gezeigt, daß bei der Reduktion der Ketone und einzelner schwer reduzierbarer Aldehyde mit den Alkoholaten sekundärer Alkohole bessere Ergebnisse erzielt werden, als mit den von uns seinerzeit ausschließlich verwendeten primären Alkoholen.

Das elegante Reduktionsverfahren hat sich auch weiterhin in zahlreichen Fällen vortrefflich bewährt. Insbesondere haben wir es zur Darstellung von solchen, uns interessierenden Alkoholen herangezogen, die bisher auf anderem Wege nicht, oder nur schwierig zugänglich waren. So gelingt ohne Schwierigkeit und mit meist recht befriedigenden Ausbeuten die Darstellung der folgenden bisher unbekannten Alkohole aus den entsprechenden Aldehyden und Ketonen: o-, m-, und p-Nitro-zimtalkohol[3]), β-Chlor- und β-Bromzimtalkohol, β-Chlor- und β-Brom-crotonalkohol, sym- und asym-Tetrachlor-isopropylalkohol. In allen Fällen bleibt die Äthylendoppelbindung vollständig unangegriffen. Insbesondere haben wir bei der häufig und in großem Maßstabe ausgeführten Reduktion des Crotonaldehyds mit Aluminiumalkoholaten und Magnesium-halogenalkoholaten niemals die Entstehung von n-Butylalkohol feststellen können. Die gegenteilige Beobachtung von Young, Prater und Winstein[4]) vermögen wir nicht zu bestätigen.

Die Phenolaldehyde, die infolge ihrer stark sauren Natur die Metallalkoholate zersetzen und damit deren Reduktionswirkung verhindern, lassen sich in Form ihrer Methoxymethyl-

---

[1]) Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 537, 871 (1925); **41**, 788 (1927).

[2]) Die dadurch entstandenen Prioritätsstreitigkeiten dürften durch die inzwischen erfolgte Veröffentlichung unserer Patentschriften (D.R.P. 432850 und 437160), erledigt sein, aus denen hervorgeht, daß unsere ausführlichen und alles Wesentliche bereits enthaltenden Patentanmeldungen (vom 13. 6. 24) $^1/_2$ Jahr vor der Ponndorfschen Anmeldung (vom 4. 12. 24) und etwa $^3/_4$ Jahr vor der ersten Verleyschen Veröffentlichung (eingegangen am 15. 3. 25) eingereicht worden sind.

[3]) Vgl. die Dissertation von A. Ogait, Königsberg 1928.

[4]) Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4908 (1933).

verbindungen ebenfalls ohne Schwierigkeit reduzieren. Auffallend schwer erfolgt die Reduktion des p-Dimethylamidobenzaldehyds. Eine Erklärung dafür erblicken wir in der Beobachtung, daß sich die Aluminiumalkoholate mit Ammoniak zu allerdings nur bei tiefen Temperaturen beständigen Molekülverbindungen der Zusammensetzung $Al(OR)_3$, $6\,NH_3$, vereinigen[1]). Man wird daher annehmen dürfen, daß auch die Dimethylamidogruppe die Aluminiumalkoholate komplex bindet und so deren reduzierende Wirkung verhindert bzw. abschwächt. Auch die Reduktion einiger aliphatischer Oxaldehyde erfolgt überraschend schwer. So lieferte das Aldol beim Behandeln mit Aluminiumäthylat in der Kälte nach $4\,^1/_2$-monatiger Reaktionsdauer das β-Butylenglykol nur in einer Ausbeute von 30%. Demgegenüber wird das Hydroxycitronellal $(CH_3)_2C(OH)CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)CH_2.CHO$, wiederum recht glatt durch Aluminiumäthylat reduziert (Ausbeute 78%). Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man dieses unterschiedliche Verhalten der Oxyaldehyde mit ihrer verschiedenen Neigung zur Bildung cyclischer Halbacetale[2]) in Zusammenhang bringt.

Während bei allen übrigen bisher untersuchten Aldehyden und Ketonen die Reduktion bei den entsprechenden Alkoholen stehen bleibt, geht sie beim Benzophenon und dessen Derivaten teilweise über diese Stufe hinaus bis zum Kohlenwasserstoff. So erhielten wir bei der Reduktion des Benzophenons mit Aluminiumäthylat in Xylollösung etwa 7% Diphenylmethan. Auch Benzhydrol, nicht aber Benzhydryläther, der als Zwischenprodukt in Frage kam, wird unter den gleichen Bedingungen zu Diphenylmethan reduziert (Ausbeute 27,6%). Als Oxydationsäquivalent erhält man bei diesen Reduktionen neben minimalen Mengen Acetaldehyd vorwiegend Essigsäure. Daraus geht hervor, daß diese Reduktionen von den normalen Aldehyd- und Keton-reduktionen mit Aluminiumalkoholaten vollständig verschieden sind. Sie scheinen vielmehr ein Gegenstück zu sein zu den von Diels und Rhodius[3]) beobachteten Reduktionen mit Natrium-amylat, wobei als Oxydationsäquivalent gleichfalls die zugehörige Säure, nämlich Isovaleriansäure, erhalten wird.

[1]) Vgl. die Dissertation von B. Rank, Marburg 1932, S. 19.
[2]) Helferich u. Fries, Ber. 58, 1246 (1925).
[3]) Ber. 42, 1072 (1909).

Auf eine eingehende Wiedergabe der einzelnen Reduktionsversuche, die sich nur durch die Leichtigkeit und Geschwindigkeit der eintretenden Reduktion unterscheiden, glauben wir verzichten zu können und geben nur am Schluß der Arbeit eine Zusammenstellung der Eigenschaften der neu dargestellten Alkohole.

Dagegen dürften die von uns ausgeführten vergleichenden Versuche über die reduzierende Wirkung der verschiedenen Metallalkoholate von allgemeinerem Interesse sein. Die Versuche wurden in der in der ersten Abhandlung beschriebenen Weise unter Durchleiten von Stickstoff und Abdestillieren des entstehenden Acetaldehyds und Essigesters durchgeführt. Angewandt wurden je 50 g Benzaldehyd, 125 ccm Äthylalkohol und die 2,5 g Aluminium äquivalente Menge des betreffenden Metallalkoholats. In einzelnen Fällen mußte der Ansatz aus Materialmangel etwas kleiner gewählt werden. Auf eine genaue Wiedergabe der Aufarbeitung und der quantitativen Ermittelung der Zusammensetzung der teilweise recht komplizierten Reaktionsgemische verzichten wir. Sie erfolgte teils durch sorgfältige fraktionierte Destillation, teils mit Hilfe bekannter analytischer Bestimmungsmethoden (Verseifungszahl, Bromtitration usw.).

Vergleichende Versuche
über die reduzierende Wirkung der Metallalkoholate

Reaktionsprodukte	Ausbeute in % bei Verwendung der Äthylate des								
	Al	Zr	Sn^{IV}	Sn^{II}	Sb^{V}	Sb^{III}	Te	Ti	Fe^{III}
Acetaldehyd[1] . . .	33,5	45,4	27,4	0	22,3	?	?	22,4	30,6
Essigester	32,0	3,8	0,5	0	0	0	0	2,1	3,0
Benzylalkohol . . .	89	70,2	73,5	0	7,8	24,0	12,0	42,5	5,3
Benzaldehyd (zurückgewonnen) .	0	1,6	2,0	0	32,0	71,5	83,0	6,0	48,0
Äthylbenzoat . . .	5,9	2,5	1,3	0	0,7	0,8	1,4	4,4	1,8
Zimtalkohol[2] . . .	0	11,8	7,1	0	0	0	0	7,1	1,9
Benzylbenzoat . . .	0	2,0	1,6	0	1,4	0,5	0	5,0	11,4
Dibenzyläther . . .	0	0	?	0	33,0	0	0	13,9	6,5
Zimtsäureäthylester .	0	0	0	0	1,1	0	0	4,6	3,8
Benzaldehyd-dibenzylacetal	0	0	10,1	0	20,4	0	0	0	8,1
Versuchsdauer in Stdn.	5	7	15	19	50	25	15	28	10

[1]) Der Acetaldehyd entstammt z. T. der pyrogenen Zersetzung der Metallalkoholate und ist demgemäß kein Maß für eingetretene Reduktion (vgl. die vorangehende Abhandlung).

[2]) Zu dessen Entstehung vgl. Ann. Chem. **445**, 228.

Wie man sieht, übertreffen die Aluminiumalkoholate die Alkoholate aller übrigen Metalle in bezug auf ihre reduzierende Wirkung. Nur die Zirkon- und Zinn-4-alkoholate können noch einigermaßen mit ihnen konkurrieren. Die Borsäureester, Arsenigsäureester, Phosphorigsäureester und Kieselsäureester besitzen keinerlei reduzierende Eigenschaften.

Etwas eingehender müssen wir uns nochmals mit dem Mechanismus der Reduktionen beschäftigen, da wir auf Grund neuerer Beobachtungen zu einer andersartigen und, wie wir glauben, richtigeren Auffassung von dem Wesen der reduzierenden Eigenschaften der Metallalkoholate gelangt sind.

Wir hatten in unserer ersten Abhandlung angenommen, daß sich die Metallalkoholate in erster Phase an die CO-Gruppe der zu reduzierenden Aldehyde oder Ketone unter Bildung von Metallverbindungen der Aldehyd- bzw. Ketonalkoholate addieren, die dann in zweiter Phase in anderer Richtung zerfallen, z. B.:

$$R.CH{=}O + MeO.CH_2.R_1 \rightleftharpoons R.CH\begin{matrix}OMe\\O.CH_2.R_1\end{matrix} \quad (I)$$

$$\longrightarrow R.CH_2.OMe + O{=}CH.R_1$$

Indem das neu gebildete Alkoholat mit dem entstandenen Aldehyd (bzw. Keton) in gleicher Weise reagiert, ergibt sich in einfacher Weise die beobachtete Umkehrbarkeit der Reaktion:

$$R_1.CH{=}O + MeO.CH_2.R \rightleftharpoons R_1.CH\begin{matrix}OMe\\O.CH_2.R\end{matrix} \quad (II)$$

$$\longrightarrow R_1.CH_2.OMe + O{=}CH.R$$

Die von Verley eingehend entwickelte Auffassung vom Mechanismus der Reduktionen mit Metallalkoholaten weicht von der von uns vertretenen nur insofern ab, als er eine direkte Umlagerung der Aldehyd- bzw. Ketonalkoholate I und II ineinander unter Verschiebung der Gruppe OMe annimmt:

$$(I)\quad R.\overset{\overset{OMe}{|}}{C}H{-}O{-}CH_2.R_1 \rightleftharpoons R.CH_2{-}O{-}\overset{\overset{OMe}{|}}{C}H.R_1 \quad (II)$$

Die gleiche Erklärung ist von Dworzak[1]) und mit einer

[1]) Monatsh. Chem. **47**, 11 (1926).

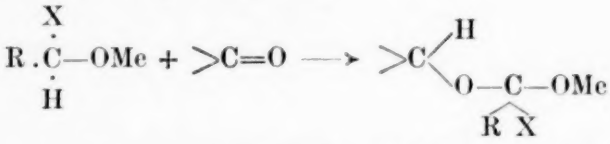
geringfügigen Modifikation auch von Meisenheimer[1]) gegeben worden[2]).

Zu den von uns in unserer ersten Abhandlung mitgeteilten Beobachtungen, welche auf die primäre Bildung von Aldehyd- oder Keton-alkoholaten schließen lassen, fügt Verley einige weitere hinzu, welche aber letzten Endes nichts weiter beweisen, als die bereits seit langem bekannte Tatsache[3]), daß sich die Aldehyde und Ketone mit Alkoholen zu Halbacetalen vereinigen, nicht aber, daß diese Verbindungen für den Ablauf der beobachteten Reduktionen von wesentlicher Bedeutung sind.

---

[1]) Ann. Chem. **446**, 79 (1926).

[2]) Die Ponndorfsche Annahme [Ztschr. angew. Chem. **39**, 142 (1926)] einer Alkoholataddition an die Carbonylgruppe unter Spaltung der CH-Bindung in folgendem Sinne



erscheint uns recht unwahrscheinlich. Die schwächste, d. h. polarste Bindung in den Metallalkoholaten ist doch zweifellos diejenige zwischen dem Sauerstoff- und Metallatom. Man wird daher annehmen dürfen, daß bei Additionsreaktionen das Alkoholatmolekül an dieser Stelle aufgespalten wird.

Außerdem zeigen die bekannten, bei der Belichtung alkoholischer Ketonlösungen eintretenden Kondensationen, daß, wenn wie in diesen Fällen, eine Spaltung des Alkoholmoleküls an der CH-Bindung eintritt, die Anlagerung der Spaltstücke an die Carbonylgruppe in dem Sinne erfolgt, daß das Wasserstoffatom an den Sauerstoff, der kohlenstoffhaltige Rest an das Carbonylkohlenstoffatom tritt, z. B.:

$$(C_6H_5)_2C{=}O + C_6H_5.CH_2OH = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C{-}OH\\ |\\ C_6H_5.CH.OH\end{matrix}$$

Eine ähnliche Reaktion beobachteten wir bei der Einwirkung von Aluminiumäthylat auf Benzil in siedendem Xylol, bei der neben Hydro- und Isohydrobenzoin die Verbindung

$$\begin{matrix}OH\\ |\\ C_6H_5.C{-}CH.CH_3\\ |\ \ \ >O\\ C_6H_5.C{-}CH.CH_3\\ |\\ OH\end{matrix}$$

entsteht.

[3]) H. Meerwein, Ber. **53**, 1830 (1920).

An unserer eigenen, ebenso wie an der Verleyschen Interpretation der durch Metallalkoholate bewirkten Reduktionen scheint uns ganz besonders der Umstand unbefriedigend zu sein, daß sie keine ausreichende Erklärung gibt für die entscheidende Rolle, die die katalytisch wirkenden Metallalkoholate bei diesen Reduktionen spielen und worauf letzten Endes ihre reduzierende Wirkung zurückzuführen ist.

Nachdem wir uns lange Zeit vergeblich bemüht hatten, wohldefinierte Zwischenprodukte zu fassen, oder aus den zahlreich auftretenden Nebenprodukten der Reduktionen nähere Anhaltspunkte für den Ablauf der Reaktion zu gewinnen, waren es schließlich zwei Beobachtungen, die uns wie wir glauben, auf den richtigen Weg gewiesen haben.

Die erste Beobachtung war die kürzlich eingehend beschriebene Fähigkeit zahlreicher Metallalkoholate und zwar gerade derjenigen, welche eine mehr oder weniger starke reduzierende Wirkung auf die Aldehyde und Ketone ausüben, sich mit Alkoholen unter Bildung von sogenannten Alkoxosäuren zu vereinigen[1]), z. B.:

$$Al(OR)_3 + R.OH = \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!O \ldots Al(OR)_3$$

Auch W. Tschelinzeff[2]) hat mit Hilfe der thermischen Analyse in zahlreichen Fällen die Existenz von Molekülverbindungen der Magnesium-jodalkoholate mit Alkoholen, Ketonen und Säureestern bewiesen. Von Tolstopjatow und Swerdlowa[3]) werden Ätherate der Magnesium-jodalkoholate beschrieben. Uns selbst gelang die Darstellung einer Verbindung aus Chloral und Antimonigsäure-äthylester, die auf Grund ihrer Eigenschaften als Anlagerungsverbindung von folgender Formel

$$CCl_3.CH{=}O \ldots Sb(OC_2H_5)_3$$

aufzufassen ist.

Die Metallalkoholate haben also die Fähigkeit, sich koordinativ an das Sauerstoffatom an deren Verbindungen zu addieren.

---

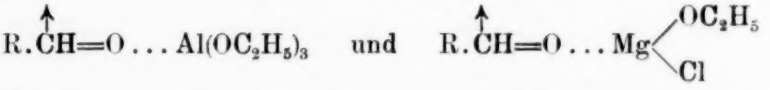
[1]) H. Meerwein u. Th. Bersin, Ann. Chem. **476**, 113 (1929).
[2]) Bull. Soc. chim. France (4) **35**, 741 (1924).
[3]) Chem. Zentralbl. **1933**, I, 2236; **1936**, II, 2892.

Die zweite für das Verständnis der reduzierenden Wirkung der Metallalkoholate besonders wichtige Beobachtung war die in der vorangehenden Abhandlung beschriebene Eigenschaft vieler Metallalkoholate und Orthosäureester beim Erhitzen für sich z. T. auch bereits beim Kochen ihrer alkoholischen Lösungen unter Abspaltung von Aldehyd und Alkohol zerfallen, z. B.:

$$Sn(OC_2H_5)_4 = Sn(OC_2H_5)_2 + CH_3.CHO + C_2H_5OH$$

Wie gezeigt wurde, zerfallen nur diejenigen Metallalkoholate und Orthosäureester in der angegebenen Weise, bei denen eine Reduktion des Methylalkoholats unter Erniedrigung der Wertigkeit des Zentralatoms möglich ist, dagegen bleiben die Alkoholate des Aluminiums, Magnesiums, Zinks, des zweiwertigen Zinns und des dreiwertigen Antimons unverändert.

Auf Grund dieser Beobachtungen nehmen wir an, daß die erste Phase der Reduktion der Aldehyde und Ketone mit Hilfe von Metallalkoholaten in der Bildung von Molekülverbindungen der beiden miteinander reagierenden Komponenten besteht, indem sich das Metallatom des Alkoholats durch Nebenvalenz an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe addiert, z. B.:



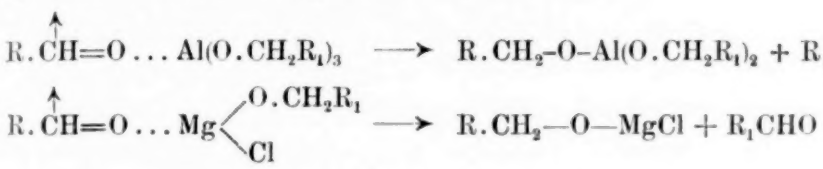
Eine Stütze für diese Auffassung erblicken wir unter anderem auch in dem Auftreten der tiefroten Färbung, die man beim Vermischen von Magnesiumchloräthylatlösungen mit Zimtaldehyd beobachtet[1]). Wir fanden ferner, daß die reduzierende Wirkung der Aluminiumalkoholate durch Komplexbildung mit anderen Substanzen mehr oder weniger vollständig aufgehoben wird. So besitzen die Alkali-aluminiumalkoholate keinerlei reduzierende Eigenschaften, die Magnesium-aluminiumalkoholate, die in alkoholischer Lösung teilweise dissoziert sind, reduzieren erheblich langsamer, als die Aluminiumalkoholate.

Entsprechend dem von Pfeiffer[2]) zur Erklärung der Halochromieerscheinungen vorgeschlagenem Schema kann man an-

[1]) Vgl. hierzu die in der nachfolgenden Abhandlung beschriebenen intensiven Färbungen, die man bei der Einwirkung von Metallalkylen auf gewisse Aldehyde und Ketone beobachtet.

[2]) Organische Molekülverbindungen 2. Aufl. S. 85.

nehmen, daß durch die Nebenvalenzbildung des Alkoholats an das Sauerstoffatom, Valenzkräfte an dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe auftreten (durch den Pfeil angedeutet), welche den weiteren Zerfall der Molekülverbindung verursachen. Derselbe besteht in der Wanderung eines Wasserstoffatoms an dieses Kohlenstoffatom unter gleichzeitiger Abspaltung des dem angewandten Alkoholat entsprechenden Aldehyds oder Ketons, wie es durch das folgende allgemeine Schema ausgedrückt werden kann:



Diese Spaltung entspricht weitgehend dem in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen thermischen Zerfall einiger Metallalkoholate. Während aber die Aluminium- und Magnesiumalkoholate als solche diesem Zerfall nicht unterliegen, weil bei ihnen ein Übergang in eine niedere Oxydationsstufe nicht möglich ist, tritt dieser Zerfall bei den Molekülverbindungen dieser Alkoholate ein. Hierbei geht das koordinativ vierwertige Aluminium in das valenzmäßig dreiwertige Aluminium, das koordinativ dreiwertige Magnesium in das valenzmäßig zweiwertige Magnesium über. Diese Auffassung erklärt auch die von Ponndorf und Verley gemachte Feststellung, daß die Leichtigkeit der Reduktion abhängig ist von der Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in dem angewandten Alkoholat. Die Alkoholate sekundärer Alkohole wirken energischer reduzierend, als diejenigen primärer Alkohole und unter den letzteren zeichnen sich die Alkoholate des Benzylalkohols, in dem bekanntlich die Wasserstoffatome unter dem Einfluß der Phenylgruppe gelockert sind, durch besonders starke Reduktionswirkung aus.

Bei denjenigen Alkoholaten, welche wie die Zinn-4-alkoholate, die Eisen-3-alkoholate und Antimon-5-alkoholate schon als solche mehr oder weniger leicht einer thermischen Spaltung unterliegen, wird der Katalysator im Verlaufe der Reaktion verbraucht, da die Alkoholate der niederen Operationsstufe nicht mehr zur Abspaltung von Aldehyd befähigt sind. Die

Reduktion kommt daher in diesen Fällen bald zum Stillstand. Nur die Zirkonalkoholate, bei denen eine Selbstreduktion nicht möglich ist, wirken, wie aus der Tabelle S. 214 hervorgeht, fast so gut reduzierend, wie die Aluminiumalkoholate.

Es ist selbstverständlich, daß die bei der Reduktion entstehenden Aldehyde und Ketone mit den neugebildeten Alkoholaten gleichfalls zu analog gebauten Molekülverbindungen zusammentreten. Der eigentliche Reduktionsvorgang besteht also letzten Endes in dem Übergang zweier Molekülverbindungen ineinander unter gleichzeitiger Verschiebung eines Wasserstoffatoms:

$$R.CH{=}O \ldots Me^{I}{-}O.CH_2.R_1 \rightleftharpoons R.CH_2{-}O{-}Me^{I} \ldots O{=}CH.R_1$$

Eine ähnliche Ansicht von der reduzierenden Wirkung der Magnesiumhalogenalkoholate ist vor einiger Zeit von Terentiew[1]) entwickelt worden.

Eine hübsche Bestätigung der entwickelten Auffassung fanden wir in folgender Beobachtung. Wir fanden nämlich, daß das in Alkohol nahezu unlösliche β-Aluminiumäthylat beim längeren Kochen mit Alkohol am Rückflußkühler schließlich doch in Lösung geht[2]). Es zeigte sich, daß das Aluminiumäthylat hierbei eine Veränderung erfährt, indem aus der alkoholischen Lösung nicht mehr das Aluminiumäthylat, sondern das Aluminium-hydroxoäthylat von folgender Formel $Al(OH)(OC_2H_5)_2$ auskrystallisiert. Wie wir feststellten, wird diese Umwandlung durch den beim Kochen eindringenden Luftsauerstoff bewirkt. In einer Stickstoffatmosphäre geht das β-Aluminiumäthylat auch beim stundenlangen Kochen mit Alkohol nicht in Lösung. Es handelt sich also bei dem Übergang des Aluminium-äthylats in das Hydroxoäthylat um einen Autoxydationsvorgang. Hierbei entsteht gleichzeitig Acetaldehyd, der jedoch unter dem Einfluß des Aluminiumäthylats sofort weiter in Essigester verwandelt wird, den wir in einer Ausbeute von 16% der theoretisch berechneten Menge nachweisen konnten. Die Bildung des Aluminium-hydroxoäthylats stellt danach gewissermaßen eine Reduktion des molekularen Sauerstoffs dar, die in bezug auf ihren Mechanismus

[1]) Ztschr. anorg. Chem. **159**, 227 (1926).

[2]) Vgl. H. Meerwein u. Th. Bersin, Ann. Chem. **476**, 132 (1929).

den Aldehyd- und Ketonreduktionen an die Seite gestellt werden kann:

$$2\,Al(O.CH_2.CH_3)_3 + O{=}O$$
$$\longrightarrow (CH_3.CH_2.O)_3Al \ldots O{=}O \ldots Al(O.CH_2.CH_3)_3$$
$$\longrightarrow 2\,(CH_3.CH_2.O)_2Al.OH + 2\,CH_3.CH{=}O$$

Bei der Einwirkung der Metallalkoholate auf die Aldehyde tritt neben der Reduktion in mehr oder weniger großem Umfange eine Kondensation zweier Aldehydmoleküle zum Säureester ein, eine Reaktion, die von Claisen[1]) und Tischtschenko[2]) eingehend untersucht worden ist, und sich rein schematisch nach folgender Reaktionsgleichung abspielt:

$$2\,R.CHO = R.COO.CH_2.R$$

In bezug auf den Reaktionsmechanismus dieser, der Cannizzaroschen Reaktion nahestehenden Esterbildung, ist von Claisen die durch das folgende Schema wiedergegebene Vorstellung entwickelt worden:

1. $R.CH{=}O + R.CH_2.OMe^I = R.CH\langle^{OMe^I}_{O.CH_2R}$

2. $R.CH\langle^{OMe^I}_{O.CH_2R} + O{=}CH.R = R.C\langle^{OMe^I}_{O.CH_2R}{}^{O.CH_2R}_{O.CH_2R}$

3. $R.C\langle^{OMe^I}_{O.CH_2R}{}^{O.CH_2R}_{O.CH_2R} = R.C\langle^{O}_{O.CH_2R} + R.CH_2.OMe^I$

Die Claisensche Auffassung ist später von Verley[3]) und Dworzak[4]) in bezug auf die zweite Phase der Reaktion etwas modifiziert worden. Dagegen stimmen alle Bearbeiter dieser Reaktion in der Annahme überein, daß sich die Metallalkoholate in erster Phase an die Carbonylgruppe des Aldehyds unter Aufrichtung der CO-Doppelbindung und Bildung einer normalen Valenzverbindung addieren, wobei selbstverständlich das primäre Auftreten von Molekülverbindungen nicht ausgeschlossen, ja sogar wahrscheinlich ist.

Hiernach besteht der prinzipielle Unterschied zwischen den Reduktionen mit Metallalkoholaten und der Esterbildung aus Aldehyden darin, daß im ersten Falle die Molekülverbindung

---

[1]) Ber. **20**, 646 (1887).
[2]) Chem. Zentralbl. **1906**, II, 1309, 1552.
[3]) Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 795 (1927).
[4]) Monatsh. Chem. **47**, 13 (1926).

sofort weiter zerfällt, während sich dieselbe im zweiten Falle unter Wanderung der OCH_2R-Gruppe und Aufrichtung der CO-Doppelbindung in eine normale Valenzverbindung umwandelt.

Auf Grund dieser Vorstellung von dem Mechanismus der beiden miteinander konkurrierenden Reaktionen wird man bestimmte Voraussagen machen können, welche der Metallalkoholate vorwiegend die Esterbildung bewirken werden und welche hauptsächlich reduzierend wirken.

Die Bildung der Metallsalze der Aldehydalkoholate, wie sie bei der Esterbildung eintritt, erfordert die Trennung des Metallalkoholats in die Ionen $Me^{\cdot}$ und OR'. Es werden danach die heteropolar bzw. stark polar gebauten Metallalkoholate der elektropositiven Metalle in erster Linie die Esterbildung bewirken. Mit abnehmendem elektropositivem Charakter des Metallatoms und zunehmendem homöopolaren Bau der Alkoholate tritt die Esterbildung zugunsten der Reduktionswirkung zurück, wie es z. B. bei den Alkoholaten des Aluminiums, Zinns(4) und Zirkons der Fall ist.

In den ausgesprochen homöopolar gebauten Orthosäureestern des Bors, Siliciums, Arsens und Phosphors ist die Alkoxylgruppe zu fest an das Zentralatom gebunden, als daß sie leicht abgelöst werden könnte; diese Verbindungen wirken daher weder reduzierend, noch bewirken sie die Esterbildung.

Die von uns in dieser Richtung angestellten Versuche bestätigen vollkommen diese Voraussagen. Wir reduzierten Anisaldehyd in benzylalkoholischer Lösung unter Verwendung der Benzylate des Aluminiums, Magnesiums, Zinks und Calciums. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß das Reaktionsgemisch im Vakuum zum Sieden erhitzt wurde, so daß der entstehende Benzaldehyd ständig abdestillieren konnte. Als Katalysatoren wurden äquivalente Mengen der Metalle in Form ihrer Alkoholate angewandt; Bezugsmenge 5 g Aluminium auf 100 g Anisaldehyd. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Wie man sieht, reduzieren Aluminium- und Magnesiumbenzylat annähernd gleich gut; das Magnesiumbenzylat begünstigt

	Benzylat des			
	Al	Mg	Zn	Ca
Versuchsdauer in Stunden	2	2	8	8
Proz. Anisalkohol	82,5	79,5	79,2	49
Proz. Ester (Anissäure-benzylester)[1] .	1,2	5,6	5,6	33
Proz. Anisaldehyd (zurückgewonnen) .	0	1	1,3	14,2
Proz. Benzaldehyd	100	100	98,1	1,6

etwas stärker die Esterbildung[2]). Beim Zinkbenzylat ist die reduzierende Wirkung etwas geringer (längere Versuchsdauer); dagegen tritt beim Calciumbenzylat die reduzierende Wirkung stark zurück zu Gunsten der Esterbildung[3]).

Die experimentellen Einzelheiten der vorstehend beschriebenen Untersuchungen sind aus den Dissertationen der Herren B. v. Bock, Br. Kirschnick, W. Lenz und A. Migge (Königsberg 1926 und 1927) zu entnehmen.

Versuchsteil

Bemerkungen zur Darstellung des Crotonalkohols

In unserer ersten Mitteilung hatten wir angegeben, daß sich Crotonaldehyd mit Hilfe von Magnesiumchloräthylat in einer Ausbeute von 60% zu Crotonalkohol reduzieren lasse. Inzwischen ist der Versuch von Young, Hartung und Crossley[4]), sowie von Kuhn und Grundmann[5]) wiederholt worden, ohne daß es den genannten Forschern gelang, die von uns angegebenen Ausbeuten auch nur annähernd zu erzielen, (Aus-

[1]) Der Ester ist nicht ganz einheitlich. Neben obigem Ester enthält er sicher etwas Benzylbenzoat.

[2]) Bei einem mit dem komplexen Magnesium-aluminium-äthylat $[Al(OC_2H_5)_4]_2$ Mg durchgeführten Reduktionsversuch des Benzaldehyds trat die die Esterbildung begünstigende Wirkung der Magnesiumalkoholate noch stärker in Erscheinung. Es wurden bei einem in der Kälte durchgeführten Reduktionsversuch 17,7% Benzoesäureäthylester und 15% Benzylbenzoat erhalten, während bei Verwendung von Aluminiumäthylat allein die gesamte Estermenge nur 4—5% betrug.

[3]) Der größte Teil des erhaltenen Anisalkohols ist sicherlich nicht durch direkte Reduktion, sondern durch Umesterung des Benzoesäure- bzw. Anissäure-anisylesters mit Benzylalkohol entstanden.

[4]) Journ. Amer. chem. Soc. 58, 100 (1936).

[5]) Ber. 69, 227 (1936).

beuten 10—20%). Dies ist erklärlich, da die Reduktion des gegen Alkali sehr empfindlichen Crotonaldehyds die Einhaltung ganz besonderer experimenteller Bedingungen erfordert, die wir seinerzeit nicht mitgeteilt haben. Um eine Verharzung des Aldehyds zu vermeiden, muß die Konzentration des Magnesiumchloräthylats viel geringer sein, als wir sie bei der Reduktion anderer Aldehyde verwandt haben. Um zu vermeiden, daß das Magnesiumchloräthylat im Verlaufe der Reduktion etwa durch entstehendes Wasser verschwindet, führten wir den Versuch in Gegenwart von überschüssigem Magnesiumäthylat als Bodenkörper durch. Das bei der Zersetzung des Magnesiumchloräthylats entstehende Magnesiumchlorid setzt sich mit dem in Alkohol unlöslichen und daher nicht reduzierend wirkenden Magnesiumäthylat unter Rückbildung des leicht löslichen Magnesiumchloräthylats um, so daß dessen Konzentration während der ganzen Versuchsdauer konstant bleibt. Der Versuch wurde im einzelnen folgendermaßen ausgeführt:

15 g Magnesiumspäne werden in einem 6 Literkolben mit 100 ccm n/1-alkoholischer Salzsäure übergossen. Nachdem die lebhafte Gasentwicklung nachgelassen hat, erwärmt man noch 3 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden, fügt 130 ccm Alkohol hinzu und kocht nochmals 3 Stunden. Das Magnesium ist jetzt vollständig verschwunden und es hat sich ein dicker Brei von Magnesiumäthylat und Magnesiumchloräthylat abgeschieden. Nun werden 2250 ccm Alkohol und 500 g Crotonaldehyd hinzugefügt und die Reduktion in der in der ersten Abhandlung angegebenen Weise durchgeführt. Dauer des Versuchs 20—24 Stunden. Aus zwei derartigen Reduktionsansätzen wurden 610 g Crotonalkohol vom Siedepunkt 111—122° (Hauptsiedep. 121°) entsprechend 60% d. Th. erhalten. Daneben entstanden etwa 60 g β-Äthoxy-n-butylalkohol $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CH_2OH$ und eine geringe Menge Dihydro-o-tolylaldehyd.

Wir beschränken uns auf diese kurzen Angaben, da sich die Reduktion des Crotonaldehyds zum Crotonalkohol bequemer mit Aluminiumisopropylat in Isopropylalkohol durchführen läßt. Wir erzielten bei Anwendung dieses Reaktionsverfahrens eine Ausbeute an Crotonalkohol von etwa 65% in Übereinstimmung

mit den Angaben von Young, Hartung und Crossley[1]). Der gegenteilige Befund von Kuhn und Grundmann[2]), die auch in diesem Falle nur eine Ausbeute von 10—20% erreichten, dürfte auf einem Zufall beruhen.

Nachstehend geben wir die physikalischen Daten der von uns im Verlaufe der verschiedenen Reduktionen neu dargestellten Alkohole.

Verbindung	Sdp.	Schmp.	d_4^{20}	n_D^{20}	Bemerkungen
β-Chlorcrotonalkohol, $CH_3.CH{=}CCl.CH_2OH$	159°	—	1,118	1,46823	Vgl. Garzarolli u. Thurnlackh, Ann. Ch. **213**, 375
β-Bromcrotonalkohol, $CH_3.CH{=}CBr.CH_2OH$	69—70° (13 mm)	—	1,547	1,50161	
β-Chlorzimtalkohol, $C_6H_3.CH{=}CCl.CH_2OH$	147—149° (17 mm)	14°	1,203	1,59498	p-Nitrobenzoat, Schmp. 110°
β-Bromzimtalkohol, $C_6H_5.CH{=}CBr.CH_2OH$	151—153° (13 mm)	18°	1,482	1,61428	p-Nitrobenzoat, Schmp. 126°
1,1,1,3-Tetrachlorisopropylalkohol, $CCl_3.CH(OH).CH_2Cl$	87—89° (14 mm)	—	1,610	1,51453	
1,1,3,3-Tetrachlorisopropylalkohol, $CHCl_2.CH(OH).CHCl_2$	80—90° (14 mm)	—	1,612	1,51334	
o-Nitrozimtalkohol, $NO_2.C_6H_4.CH{=}CH.CH_2OH$	—	60,5—61°	—	—	Gelbliche Prismen
m-Nitrozimtalkohol	—	51—51,5°	—	—	Hellgelbe Nadeln
p-Nitrozimtalkohol	—	127,5—128°	—	—	Hellgelbe Nadeln
Hydroxycitronellol, $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2OH$	140—141° (4—5 mm)	—	0,935	—	Vgl. Sabetay u. Palfray, Chem. Zentralblatt **1934**, II, 749

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über die reduzierende Wirkung der Metallalkyle, insbesondere der Aluminium- und Bor-alkyle

Von **Hans Meerwein, Gerhard Hinz, Hermann Majert**[1]) und **Heinz Sönke**

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 12. Oktober 1936)

Es ist schon seit langem bekannt, daß bei der Einwirkung von Metallalkylen auf Aldehyde und Ketone neben der normalen kernsynthetischen Reaktion gelegentlich auch Reduktionen der Carbonylverbindungen zu den entsprechenden Alkoholen eintreten. Bei diesen Reduktionen zerfällt das Metallalkyl unter Abspaltung von Olefinen.

So haben bereits 1881 Garzarolli und Thurnlackh[2]) gezeigt, daß Chloral und andere gechlorte Aldehyde durch Zinkäthyl unter Äthylenentwicklung recht glatt zu den entsprechenden gechlorten Alkoholen reduziert werden. Später haben sich Hess, Rheinboldt, Meisenheimer und viele andere mit der reduzierenden Wirkung der Metallalkyle beschäftigt[3]).

Eine befriedigende Erklärung dieser nach dem allgemeinen Schema

$$R.CH{=}O + R'.CH_2.CH_2.Me^I = R.CH_2.OMe^I + R'.CH{=}CH_2$$

ablaufenden Reaktion hat Meisenheimer[4]) auf Grund eingehender Untersuchungen gegeben.

---

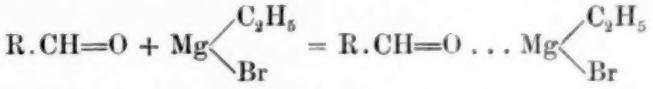
[1]) Diss. Marburg 1935.

[2]) Ann. Chem. **210**, 64 (1681); **213**, 369 (1882). Blicke u. Powers, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3378, (1929).

[3]) Noller, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 635 (1931). Blatt u. Stone, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1495 (1932) und die dort angegebene Literatur.

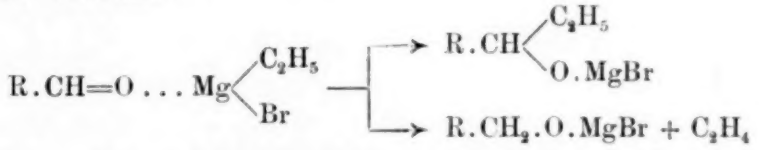
[4]) Meisenheimer, Ann. Chem. **442**, 189 (1925); **446**, 76 (1926).

Danach entstehen bei der Einwirkung von Metallalkylen auf Carbonylverbindungen in allen Fällen zunächst Molekülverbindungen, in dem sich das Metallalkyl durch Nebenvalenz an das Sauerstoffatom der Carbonylverbindung addiert, z. B.:



In einzelnen Fällen, so beim Acetomesitylen[1]) und Michlerschen Keton[2]) gelang es, derartige Molekülverbindungen zu isolieren[3]). Sie liefern beim Zersetzen mit Wasser oder Säure die ursprünglichen Verbindungen zurück. Im allgemeinen unterliegen diese Molekülverbindungen einer sofortigen weiteren Umwandlung, die nun nach zwei Richtungen erfolgen kann.

Entweder wandert eine der Alkylgruppen an das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe unter Bildung von Alkoholaten sekundärer oder tertiärer Alkohole, oder aber es kann die Molekülverbindung unter Abspaltung von Olefin und Wanderung eines Wasserstoffatoms unter Reduktion der Carbonylgruppe zerfallen. Diese beiden verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten können durch das folgende allgemeine Schema wiedergegeben werden:



Unter Zugrundelegung dieser Auffassung muß der Ablauf der Reaktion in der einen oder anderen Richtung in ähnlicher Weise von der Natur des Metallylkyls abhängen, wie wir dies in der vorangehenden Abhandlung bei der Einwirkung der Metallalkoholate auf Aldehyde und Ketone gesehen haben. Man wird erwarten müssen, daß ebenso wie bei den Metallalkoholaten die Esterkondensation, so bei den Metallalkylen das Eintreten der normalen kernsynthetischen Reaktion mit zunehmendem polaren Charakter des Metallalkyls begünstigt wird. Bei den Metallalkylen schwach elektropositiver Metalle wird dagegen die reduzierende Wirkung überwiegen, soweit nicht die Alkyl-

[1]) Klages, Ber. **35**, 2635 (1902).
[2]) Schmidlin u. Escher, Ber. **61**, 450 (1928).
[3]) H. Blank, Diss. Bonn 1934.

gruppe so fest an das Metallatom gebunden ist, daß keine der beiden Reaktionen mehr eintritt[1]).

Um diese Schlußfolgerungen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, und festzustellen, wie weit eine Parallele zwischen den Reduktionen der Carbonylverbindungen mit Metallalkylen und Metallakoholaten besteht, haben wir die Einwirkung verschiedener Metallalkyle, insbesondere der nach dieser Richtung hin noch nicht untersuchten Aluminium- und Boralkyle auf Aldehyde und Ketone untersucht.

Es zeigte sich, daß die beiden Verbindungen, insbesondere die Aluminiumalkyle ausgezeichnete reduzierende Wirkungen besitzen. So gelang es Chloral und Bromal mit Hilfe von Aluminiumtriäthyl (als Ätherat) mit einer Ausbeute von 88,5 bzw. 73,5% zu den entsprechenden Alkoholen: Trichlor- bzw. Tribromäthylalkohol zu reduzieren. Hierbei werden auf 1 Mol. des Aldehyds nur $^1/_3$ Mol. Aluminiumtriäthyl verbraucht; es werden also im Verlaufe der Reaktion alle drei Äthylgruppen als Äthylen abgespalten. Dem entspricht auch die erhaltene Äthylenmenge. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung

$$3\ CCl_3.CHO + Al(C_2H_5)_3 = (CCl_3.CH_2.O)_3Al + 3\ C_2H_4$$

Auch die halogenierten Ketone: Mono- und Tri-chloraceton, sowie Tri-chloracetophenon lassen sich ohne Schwierigkeiten und mit recht befriedigenden Ausbeuten (70, 66 und 84%) mit Aluminiumtriäthyl reduzieren. Etwas schwieriger erfolgt die Reduktion des Benzils zu Benzoin (Ausbeute 40%).

Benzaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd und Anisaldehyd werden nur in relativ geringem Umfange zu den entsprechenden Benzylalkoholen reduziert. Zur Hauptsache entstehen in diesen Fällen, als Produkte einer kernsynthetischen Reaktion, die Aryl-äthylcarbinole $Ar.CH(OH).C_2H_5$.

---

[1]) Der Einfluß der Natur der Alkylgruppe in den Metallalkylen ist bei der vorliegenden Betrachtung außer acht gelassen. Daß er für die reduzierende Wirkung der Metallalkyle von ähnlicher Bedeutung ist, wie die Natur der Alkohole in den Metallalkoholaten, ist durch die Untersuchungen von Sabatier u. Mailhe, Compt. rend., **141**, 298 (1905) und Blicke u. Powers, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3378 (1929), gezeigt worden.

Beim Zimtaldehyd wurde überhaupt keine Reduktion beobachtet, es entsteht ausschließlich der sekundäre Alkohol. Das Verhältnis von Reduktion zu Kernsynthese bei diesen Versuchen ergibt sich aus der folgenden Tabelle.

Verbindung	Abgespaltene Äthylenmenge in Proz.	Ausbeute an Reduktionsprod. $R.CH_2OH$ in Proz.	Ausbeute an sekund. Alkohol $R.CHOH.C_2H_5$ in Proz.
Benzaldehyd . . .	19	12	60
p-Chlorbenzaldehyd .	21	25	51
Anisaldehyd . . .	4,3	5,1	47
Zimtaldehyd . . .	0	0	95

Die Trennung der entstehenden primären und sekundären Alkohole gelang leicht und quantitativ mit Hilfe von Chlorcalcium, mit dem nur die primären, nicht aber die sekundären Alkohole zu ätherunlöslichen Molekülverbindungen zusammentreten.

Beim Vermischen der Aldehyde und Ketone mit dem Aluminiumtriäthyl treten in manchen Fällen intensive Färbungen auf, welche auf eine primäre Bildung von Molekülverbindungen hinweisen[1]). Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die beobachteten Farberscheinungen.

Verbindung	Farbe
Trichloraceton	farblos
Trichloracetophenon . .	farblos
Benzil	tief rotbraun
Benzaldehyd	gelbgrün
p-Chlorbenzaldehyd . .	gelbgrün
Anisaldehyd	gelbbraun
Zimtaldehyd.	tiefbraun

Eine Isolierung dieser farbigen Vorverbindungen ist bisher nicht gelungen.

Das Bortriäthyl zeigt erwartungsgemäß eine wesentlich schwächere reduzierende Wirkung als das Aluminiumtriäthyl. Trichloraceton und Benzil, die durch Aluminiumtriäthyl

[1]) Vgl. die gefärbten Molekülverbindungen der Alkylmagnesiumbromide mit Amidobenzophenonen [Schmidlin u. Escher, Ber. **41**, 450 (1908); H. Blank, Diss. Bonn 1934].

leicht reduziert werden, werden von Bortriäthyl auch bei längerem Erhitzen nicht angegriffen. Wohl aber lassen sich Chloral, Bromal, Benzaldehyd und p-Chlorbenzaldehyd ohne besondere Schwierigkeiten und mit recht guten Ausbeuten zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren. Allerdings verlaufen diese Reaktionen erst bei wesentlich höheren Temperaturen, als bei der Verwendung von Aluminiumtriäthyl und nur bei Abwesenheit von Äther.

Die Reaktion zwischen Chloral und Bortriäthyl setzt bei etwa 60—70° ein und führt unter allmählicher Temperatursteigerung, unter Abspaltung der theoretischen Äthylenmenge, zum Diäthylborsäure-trichloräthylester $(C_2H_5)_2B.OCH_2.CCl_3$, der in einer Ausbeute von etwa 90% erhalten wurde. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung

$$CCl_3.CHO + B(C_2H_5)_3 = CCl_3.CH_2.O.B(C_2H_5)_2 + C_2H_4$$

Es wird also im Gegensatz zum Aluminiumtriäthyl beim Bortriäthyl nur eine der drei Äthylgruppen im Verlaufe der Reaktion abgespalten. Das gilt auch für die übrigen von uns durchgeführten Reduktionen, ein Zeichen dafür, daß die Äthylgruppen viel fester an das Boratom gebunden sind wie an das Aluminium.

Der Diäthylborsäure-trichloräthylester ist autoxydabel, an der Luft erwärmt er sich stark, ohne sich jedoch zu entzünden. Nur bei der Ausbreitung auf Stoffen mit großer Oberfläche erfolgt Selbstentzündung. Durch Wasser wird der Ester glatt in Trichloräthylalkohol und Diäthylborsäure gespalten

$$(C_2H_5)_2B.O.CH_2.CCl_3 + H_2O = (C_2H_5)_2B.OH + CCl_3.CH_2OH$$

Abgesehen von dieser Spaltung folgt seine Konstitution aus seiner Synthese aus Bortriäthyl und Trichloräthylalkohol. Auch bei dieser Reaktion reagiert nur eine der drei Äthylgruppen.

Auch Benzaldehyd und p-Chlorbenzaldehyd ließen sich mit Bortriäthyl ziemlich glatt reduzieren. Man erhält als Reaktionsprodukte den Diäthylborsäure-benzylester $(C_2H_5)_2B.O.CH_2.C_6H_5$ und den Diäthylborsäure-p-chlorbenzylester $(C_2H_5)_2B.O.CH_2.C_6H_4Cl$, in einer Ausbeute von 57 bzw. 90% d. Th. Der p-Chlorbenzaldehyd reduziert sich erheblich leichter als der Benzaldehyd.

Bei der Spaltung der Ester durch Wasser erhält man die entsprechenden Alkohole neben Diäthylborsäure. Die Zerlegung

des Diäthylborsäure-p-chlorbenzylesters durch Wasser eignet sich infolge der günstig liegenden Siedepunkte zur Reindarstellung der Diäthylborsäure (vgl. die folgende Abhandlung).

Eine kernsynthetische Reaktion unter Bildung von Aryläthylcarbinolen, wie sie bei den analogen mit Aluminiumtriäthyl durchgeführten Reaktionen beobachtet wurde, findet nicht statt. Bemerkenswert ist das Auftreten einer intensiv kanariengelben Färbung beim Vermischen der Komponenten, sowohl beim Benzaldehyd wie beim p-Chlorbenzaldehyd, die mit dem Fortschreiten der Reaktion verschwindet. Es kann nicht zweifelhaft sein, daß in diesen farbigen Verbindungen die primär entstehenden Molekülverbindungen von folgender Formel

$$R.CH = O \ldots B(C_2H_5)_3$$

vorliegen.

Die Einwirkung von Bortriäthyl auf Bromal verläuft infolge einer überraschenden Nebenreaktion wesentlich komplizierter und führt je nach den Reaktionsbedingungen zu ganz verschiedenen Produkten.

Beim Vermischen der Komponenten tritt keine sichtbare Reaktion ein. Bei sofort anschließender Vakuumdestillation gewinnt man das Bortriäthyl und das Bromal unverändert zurück. Erwärmt man das Reaktionsgemisch, so beginnt bei 30—40° eine ganz langsame Äthylenentwicklung, die nach 3—4 Tagen, während welcher Zeit die Temperatur auf der gleichen Höhe gehalten wird, beendet ist. Hierbei wird die theoretische Äthylenmenge abgespalten und bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man den erwarteten Diäthylborsäure-tribromäthylester $(C_2H_5)_2B.O.CH_2.CBr_3$, in einer Ausbeute von 75% d. Th. Er gleicht in seinem Verhalten der oben beschriebenen Trichlorverbindung, ist ebenso wie diese autoxydabel und wird durch Wasser glatt in Diäthylborsäure und Tribromäthylalkohol gespalten. Auch die Synthese des Esters aus Bortriäthyl und Tribromäthylalkohol bereitete keine Schwierigkeiten, so daß damit seine Konstitution sichergestellt ist. Insofern entspricht der Reaktionsverlauf also vollkommen demjenigen beim Chloral.

Ganz anders verläuft dagegen die Reaktion, wenn man das Bromal (1 Mol.) in das auf etwa 90° erwärmte Bortriäthyl (1 Mol.) eintropfen läßt. Jeder einfallende Tropfen erzeugt unter leb-

haftem Zischen eine heftige Reaktion. Hierbei spielen sich zwei Reaktionen nebeneinander ab. Ein Teil des Bromals wird in der oben beschriebenen Weise unter Äthylenabspaltung zum Tribromäthylalkohol reduziert. Daneben entsteht unter Abspaltung von Bromäthyl der Diäthylborsäure-dibromvinylester nach folgender Gleichung:

$$CBr_3.CHO + B(C_2H_5)_3 = (C_2H_5)_2B.O.CH = CBr_2 + C_2H_5Br$$

Der Umfang der beiden nebeneinander verlaufenden Reaktionen wechselt in bisher unkontrollierbarer Weise. Während in einzelnen Fällen die Äthylenentwicklung nur eine sehr geringe war (etwa 2% d. Th.), beträgt sie in den meisten Fällen 50—60% der theoretischen Menge[1]). Bei der Aufarbeitung erhält man demgemäß nebeneinander den Diäthylborsäure-tribromäthylester und den Diäthylborsäure-dibromvinylester in wechselnden Mengen.

In ätherischer Lösung scheint nur der Diäthylborsäure-dibromvinylester zu entstehen. Eine Reduktion unter Äthylenentwicklung wurde unter diesen Umständen nicht beobachtet.

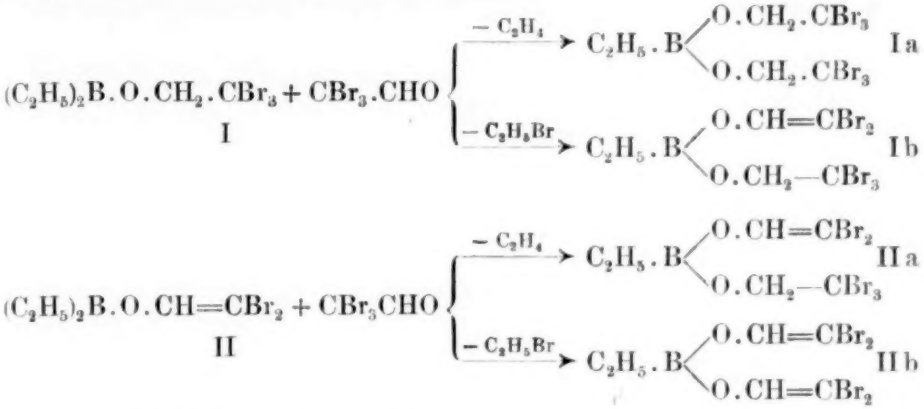
Der in einer Ausbeute von 40—80% d. Th. erhaltene Diäthylborsäure-dibromvinylester bildet ein farbloses, stark autoxydables Öl. An der Luft zersetzt er sich unter Entwicklung weißer, stark zu Tränen reizender Dämpfe (Dibromacetaldehyd). Durch Wasser wird er unter spontaner Erwärmung in Diäthylborsäure und Dibromacetaldehyd-hydrat gespalten, das in einer Ausbeute von 92% der theoretisch berechneten Menge isoliert werden konnte.

Verwendet man bei der eben beschriebenen Umsetzung einen Überschuß an Bromal, so verläuft die Reaktion äußerst kompliziert, indem sowohl der Diäthylborsäure-tribromäthylester, wie der Diäthylborsäure-dibromvinylester auf das überschüssige Bromal teils reduzierend unter Äthylenabspaltung, teils unter

---

[1]) In einem Falle trat beim Vermischen der Komponenten: Bromal und Bortriäthyl schon in der Kälte eine äußerst heftige Reaktion ein, wobei unter ausschließlicher Abspaltung von Bromäthyl nur der Diäthylborsäure-dibromvinylester in einer Ausbeute von 89% entstand. Eine Äthylenentwicklung wurde nicht beobachtet. Der Grund, weshalb die Reaktion in diesem Falle anders wie gewöhnlich verlief, konnte nicht aufgefunden werden.

Abspaltung von Bromäthyl einwirken. Es spielen sich also folgende Reaktionen nebeneinander ab:



Die Reaktionen Ib und IIa führen zu dem gleichen Produkt. In reinem Zustande wurde nur das Hauptprodukt der Reaktion, der Äthylborsäure-di-dibromvinylester (IIb) isoliert. Derselbe bildet ein dickflüssiges farbloses Öl; er ist gleichfalls autoxydabel und liefert beim Zersetzen mit Wasser Dibromacetaldehyd-hydrat in einer Ausbeute von 90,7 %. Die gleiche Verbindung erhält man neben wenig der Verbindung IIa, die nicht in reinem Zustande isoliert wurde, bei der Einwirkung des Diäthylborsäure-dibromvinylesters auf Bromal.

Die Umsetzung des Diäthylborsäure-tribromäthylesters mit Bromal (Reaktion I) führt zur Hauptsache (etwa 80 %) zum Äthylborsäure-tribromäthyl-dibromvinylester (Ib); auch diese Verbindung ist autoxydabel und zersetzt sich an der Luft unter starker Wärmeentwicklung. Durch Wasser wird sie schon in der Kälte in Dibromacetaldehydhydrat, Tribromäthylalkohol und Äthylborsäure gespalten.

Die überraschende Abspaltung von Bromäthyl bei diesen Reaktionen erinnert in gewissem Sinne an die bekannte Bildung der Dichloressigsäure bei der Einwirkung von Cyankalium auf Chloral[1]).

[1]) Vgl. Kötz, dies. Journ. **88**, 53, (1913); **90**, 197 (1914). Ähnlich wie der Diäthylborsäureester-tribrom-äthylester reagierten auch der Diäthylborsäure-trichlor-äthylester, der Diäthylborsäure-p-chlorbenzylester und das Diäthylboracetat (vgl. folgende Abhandlung) mit Bromal unter Abspaltung von Bromäthyl. Auf die weitere Untersuchung dieser Reaktionen wurde verzichtet.

Die vorstehend beschriebenen Umsetzungen des Bortriäthyls und Aluminiumtriäthyls mit Aldehyden und Ketonen haben ergeben, daß die reduzierende Wirkung der Aluminiumalkyle wesentlich größer ist als diejenige der Boralkyle. Es hat sich ferner gezeigt, daß die Aluminiumalkyle nicht nur reduzierend wirken, sondern daß, bei Verwendung geeigneter Aldehyde neben der Reduktion in mehr oder weniger großem Umfange eine kernsynthetische Reaktion einherläuft, die einer normalen Grignardschen Reaktion entspricht. Beim Bortriäthyl wurde eine derartige Kernsynthese in keinem einzigen Fall auch nur andeutungsweise beobachtet.

Die eingangs ausgesprochene Vermutung, daß mit zunehmendem elektropositivem Charakter des Metallatoms die Neigung der Metallalkyle zu kernsynthetischen Reaktionen zunimmt, hat sich also vollauf bestätigt.

Um dieses Ergebnis noch auf eine etwas breitere Grundlage zu stellen, haben wir die Einwirkung von Zinkäthyl und Äthylmagnesiumbromid auf p-Chlorbenzaldehyd und diejenige von Zinntetraäthyl auf Chloral und Bromal untersucht. Die Ergebnisse entsprechen durchaus den Erwartungen. Äthylmagnesiumbromid wirkt unter den eingehaltenen Bedingungen überhaupt nicht reduzierend, sondern gibt nur die kernsynthetische Reaktion. Beim Zinkäthyl treten ebenso wie beim Aluminium-triäthyl beide Reaktionen nebeneinander ein. Das Bortriäthyl wirkt, wie wir gesehen haben, ausschließlich reduzierend, wenn auch infolge der festeren Bindung der Äthylgruppen erheblich schwächer als das Aluminiumtriäthyl. Im Zinntetraäthyl endlich sind die Äthylgruppen so fest an das Metallatom gebunden, daß keine der beiden Reaktionen mehr eintritt. Selbst gegenüber dem sonst so leicht reduzierbaren Chloral und Bromal erweist es sich als völlig unwirksam[1]).

[1]) Ein mit Bleitetraäthyl und Chloral ausgeführter Versuch verlief nicht eindeutig. Eine Gasentwicklung beginnt erst bei 140°. Das Gas besteht größtenteils aus Äthan neben etwa 30% Äthylen. Gleichzeitig wird das Bleitetraäthyl unter Bildung von Bleichlorid und Äthyl-bleichloriden zersetzt. Als einziges Reaktionsprodukt konnte das Trichlormethyl-äthylcarbinol $CCl_3.CH(OH).C_2H_5$, als Ergebnis einer kernsynthetischen Reaktion, in einer Ausbeute von etwa 20% isoliert werden. Trichloräthylalkohol ließ sich nicht nachweisen.

Die Ergebnisse der Einwirkung der verschiedenen Metallalkyle auf p-Chlorbenzaldehyd (und Chloral bzw. Bromal) sind in der folgenden Tabelle nochmals zusammengestellt.

Metallalkyl	Äthylenmenge in %	Ausbeute an Reduktionsprod. $R.CH_2OH$ in %	Ausbeute an sek. Alkohol $R.CHOH.C_2H_5$ in %
Bortriäthyl	84	89,6	0
Aluminiumtriäthyl .	21	25	51
Zinkäthyl	nicht festgestellt	45	38
Äthylmagnesium-bromid	0	0	90
Zinntetraäthyl (+ Chloral bzw. Bromal)	0	0	0

Die Ergebnisse entsprechen also weitgehend denjenigen, welche bei der Einwirkung der Metallalkoholate auf Aldehyde und Ketone erhalten wurden. Mit zunehmendem elektropositivem Charakter des Metallatoms nimmt bei den Alkoholaten die Esterkondensation, bei den Metallalkylen die Kernsynthese zugunsten der reduzierenden Wirkung beider Verbindungsklassen zu. Man darf daher auch annehmen, daß der Mechanismus dieser beiden Reaktionen ein gleichartiger ist, wie es in den obigen Ausführungen zum Ausdruck gekommen ist. Es zeigt sich erneut, welche ausschlaggebende Rolle die Molekülverbindungen für den Ablauf der organischen Reaktionen spielen.

Beschreibung der Versuche

Reduktionen mit Aluminiumtriäthyl

Das Aluminiumtriäthyl-ätherat wurde nach Krause und Wendt[1]) durch Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid mit Aluminiumchlorid hergestellt. Die Ausbeuten entsprachen auch bei doppeltem Ansatz den angegebenen.

Bei der leichten Oxydierbarkeit des Aluminiumtriäthyls müssen sämtliche Versuche in einer Atmosphäre von völlig sauerstofffreiem Stickstoff ausgeführt werden, auf dessen Reinigung besondere Sorgfalt verwandt wurde. Der Bombenstickstoff wird zunächt mit alkalischer Pyrogallollösung gewaschen

[1]) Ber. 56, 471 (1923).

und streicht dann durch ein auf mittlere Rotglut erhitztes, mit reduziertem Kupferoxyd gefülltes Quarzrohr. Um das bei längerem Gebrauch entstandene Kupferoxyd wieder reduzieren zu können, ist durch ein T-Rohr mit Dreiwegehahn ein Wasserstoffentwickler an das Quarzrohr angeschlossen. Der Wasserstoff wird durch zwei mit Kaliumpermanganat gefüllte Waschflaschen gereinigt.

An das Quarzrohr schließen sich drei bis vier Trockentürme an, von denen einer mit Natronkalk, einer bzw. zwei mit Chlorcalcium und der letzte mit Phosphorpentoxyd gefüllt ist. Der so gereinigte Stickstoff streicht dann noch durch eine Lösung von Phenyldiphenyl-ketonkalium in Dioxan, wodurch er von den letzten Spuren Sauerstoff befreit wird.

Reduktion von Chloral durch Aluminiumtriäthyl

Zu einer Lösung von 16,5 g Aluminiumtriäthyl-ätherat (ber. für $^1/_3$ Mol. 11,5 g) in 75 ccm Äther läßt man eine Lösung von 30 g Chloral in dem doppelten Volumen Äther hinzutropfen. Die Reaktion tritt ohne merkbare Wärmetönung unter lebhafter Äthylen-Entwicklung ein. Nach Zugabe des Chlorals wird noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, und das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Erhalten 26,8 Trichloräthylalkohol vom $Sdp._{16}$ 58—60° entsprechend 88,5% d. Th. Bei Verwendung von 1 Mol. Aluminiumtriäthyl auf 1 Mol. Chloral werden keine höheren Ausbeuten erzielt.

Reduktion von Bromal mit Aluminiumtriäthyl

Die Reaktion wurde in ganz analoger Weise unter Verwendung von 10 g Aluminiumtriäthyl-ätherat und 30 g Bromal ausgeführt. Auch hier verläuft die Reaktion bereits in der Kälte unter gleichmäßiger Äthylen-Entwicklung (2,49 Liter, ber. 2,6 Liter). Bei der Aufarbeitung wurden 22,2 g Tribromäthylalkohol vom $Sdp._{13}$ 96—100° erhalten, entsprechend 73,5% d. Th.

Reduktion von Trichloraceton mit Aluminiumtriäthyl

Angewandt: 9,8 g Trichloraceton (1 Mol.) in 25 ccm Äther und 10,3 g Aluminiumtriäthyl-ätherat (1 Mol.) in 25 ccm Äther.

Die Reaktion verlief wie bei den vorherigen Versuchen. Erhalten wurden 6,5 g Trichlor-isopropylalkohol vom $Sdp._{12}$ 53—55° und dem Schmp. 50°; Ausbeute 65,3%.

Reduktion von Monochloraceton mit Aluminiumtriäthyl

Zu 16,96 g auf 80° erwärmtes Aluminiumtriäthyl-ätherat (1 Mol.) läßt man 9,3 g Monochloraceton hinzutropfen. Jeder Tropfen erzeugt eine fast augenblicklich verschwindende gelbgrüne Färbung. Äthylen entweicht in gleichmäßigem Strom. Nach vollendetem Eintropfen wurde noch $^1/_2$ Stunde unter Rühren auf 80—100° erwärmt. Erhalten wurden 14,5 g Äthylenbromid, ber. 18,8 g. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zugabe von 200 ccm Äther mit der berechneten Menge (114 ccm) 2 n-Schwefelsäure zersetzt, die ätherische Lösung mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand ergab bei der Destillation 6,55 g Monochlor-isopropylalkohol vom $Sdp._{80}$ 78—81°, entsprechend 70% d. Th.

Reduktion von 1,1,1-Trichloracetophenon mit Aluminiumtriäthylätherat

Zu einer Lösung von 8 g Aluminiumtriäthylätherat (1 Mol.) in 20 ccm Äther läßt man 9,1 g Trichloracetophenon (1 Mol.) in 20 ccm Äther eintropfen. Das Gemisch blieb farblos. Nach kurzem Anwärmen entweicht ein gleichmäßiger Strom von Äthylen. Nachdem alles eingetropft war, wurde bis zum Aufhören der Gasentwicklung im Sieden gehalten. Erhalten wurden 986 ccm Äthylen, ber. 975 ccm. Durch Zersetzen und Aufarbeiten wurden 8,8 g Trichlormethyl-phenyl-carbinol als schwach gelbliches Öl vom $Sdp._{14}$ 145° erhalten. Ausbeute 90% d. Th.. Es gelang nicht, das Öl zum Erstarren zu bringen. In der Literatur ist der Schmelzpunkt des Trichlormethylphenylcarbinols zu 37° angegeben.

Einwirkung von Aluminiumtriäthylätherat auf Benzil

Zu einer Auflösung von 8,2 g Aluminiumtriäthylätherat (1 Mol.) in 20 ccm Äther läßt man eine Lösung von 12 g Benzil (1 Mol.) in 190 ccm Äther eintropfen. Hierbei tritt eine tief-

braunrote Färbung auf ohne Gasentwicklung. Beim Erwärmen entweicht ein gleichmäßiger langsamer Strom von Äthylen. Erhalten wurden 545 ccm, ber. 1230 ccm = 42% d. Th. Aus der nach dem Zersetzen erhaltenen ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes krystallisieren beim Einengen 5 g Benzoin aus, entsprechend 40% d. Th. Das Benzoin zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 131,5°.

Einwirkung von Aluminiumtriäthylätherat auf Benzaldehyd

Zu 16,96 g Aluminiumtriäthylätherat (1 Mol.), das auf 80° erwärmt ist, läßt man unter Rühren 10,6 g Benzaldehyd (1 Mol.) zutropfen. Jeder Tropfen erzeugt unter starker Reaktion und Äthylenentwicklung eine vorübergehende Braunfärbung, die gegen Ende der Reaktion in Gelb-grün übergeht. Gleichzeitig wird der Äther aus dem Aluminiumtriäthylätherat in Freiheit gesetzt und siedet zunächst in den Rückflußkühler hinein. Nach Ablassen des Kühlwassers wurde der Äther, um ein höheres Erwärmen zu ermöglichen, vorsichtig abdestilliert. Die gleiche Erscheinung tritt bei allen beschriebenen Reaktionen mit Aluminiumtriäthylätherat, welche ohne Anwendung eines Lösungsmittels ausgeführt wurden, auf. Die erhaltene Menge Äthylenbromid betrug 1,8 g, ber. 18,7 g. Nach Zugabe von 150 ccm Äther wurde das Reaktionsgemisch mit der berechneten Menge (144 ccm) 2 n-Schwefelsäure zersetzt. Die ätherische Lösung ergab nach der üblichen Aufarbeitung und Destillation, neben verharzten Produkten (3,5 g), eine Hauptfraktion vom Siedepunkt$_{10}$ 93—98° (9,1 g), die aus einem Gemisch von Benzylalkohol und Phenyläthyl-carbinol besteht. Die Fraktion wurde zur Trennung der beiden Alkohole mit 10 g ausgeglühtem und gepulvertem Calciumchlorid 45 Minuten auf 100° erwärmt und dann 7 Stunden stehen gelassen. Die entstandene Chlorcalciumverbindung des Benzylalkohols wurde mit absolutem Äther ausgewaschen. Aus der ätherischen Lösung erhielt man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes 7,5 g Phenyläthyl-carbinol, $C_6H_5.CHOH.C_2H_5$, vom Sdp.$_{10}$ 98° = 62,5% d. Th. Durch Zersetzen der Chlorcalciumverbindung wurden 1,3 g Benzylalkohol vom Siedepunkt$_{10}$ 89° erhalten (= 12% d. Th.).

Einwirkung von Aluminiumtriäthylätherat auf p-Chlorbenzaldehyd

Zu 16,96 g auf 100° erwärmtes Aluminiumtriäthylätherat (1 Mol.) läßt man 14,5 g geschmolzenen p-Chlorbenzaldehyd (1 Mol.), der sich in einem mit Dampf geheizten Tropftrichter befindet, eintropfen. Jeder Tropfen verursacht eine lebhafte, von Äthylenentwicklung begleitete Reaktion, unter Bildung der bereits mehrfach beobachteten gelb-grünen Färbung. Erhalten wurden 4 g Äthylenbromid, ber. 18,7 g = 21% d. Th. Das Reaktionsgemisch wurde in der oben angegebenen Weise zersetzt und lieferte 12,3 g eines Gemisches von p-Chlorbenzylalkohol und p-Chlorphenyl-äthyl-carbinol vom $Sdp._{14}$ 128 bis 130°. Das Gemisch wurde, wie beschrieben, mit Chlorcalcium getrennt und ergab 8,2 g p-Chlorphenyl-äthyl-carbinol, $Cl.C_6H_4.CHOH.C_2H_5$ (= 52% d. Th.), als farbloses Öl vom $Sdp._{10}$ 120—121° und 3,6 g p-Chlorbenzylalkohol vom Schmp. 73° (= 25% d. Th.).

Einwirkung von Aluminiumtriäthylätherat auf Anisaldehyd

Zu 16,96 g Aluminiumtriäthylätherat (1 Mol.), das auf 80° erwärmt ist, läßt man 13,6 g (1 Mol.) Anisaldehyd langsam eintropfen. Jeder Tropfen reagiert heftig unter Bildung einer zuerst verschwindenden, später bleibenden braunen Farbe. Äthylen entweicht in geringen Mengen; erhalten wurden 0,8 g Äthylenbromid = 4,3% d. Th.

Die Aufarbeitung ergab als Hauptfraktion 13 g eines Gemisches von Anisalkohol und p-Methoxy-phenyl-äthyl-carbinol vom $Sdp._9$ 132—135°. Das Gemisch lieferte nach der Trennung mit Chlorcalcium 8 g p-Methoxy-phenyl-äthyl-carbinol, $CH_3O.C_6H_4.CHOH.C_2H_5$ (= 50% d. Th.), vom $Sdp._9$ 135,5° und 0,7 g Anisalkohol, vom Erstarrp. 17° (= 5,1% d. Th.).

Einwirkung von Aluminiumtriäthylätherat auf Zimtaldehyd

Zu einer Lösung von 10,4 g Aluminiumtriäthylätherat (1 Mol.) in 20 ccm Äther läßt man eine Lösung von 9 g Zimtaldehyd (1 Mol.) in 20 ccm Äther zutropfen. Jeder Tropfen reagiert

heftig unter vorübergehender tiefer Braunfärbung. Eine Äthylenentwicklung wurde nicht beobachtet. Nach dem Eintropfen wurde noch eine Stunde zum gelinden Sieden des Äthers erhitzt. Bei der Zersetzung und Aufarbeitung wurden 9 g Styryl-äthylcarbinol, $C_6H_5.CH = CH.CHOH.C_2H_5$, vom $Sdp._{14}$ 143—144° erhalten (= 95% d. Th.).

Reduktionen mit Bortriäthyl

Darstellung von Bortriäthyl[1])

In einem Jenaer Dreihalskolben von zwei Liter Inhalt, der mit starker und möglichst schnell laufender Rührvorrichtung, Neunkugelkühler, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter versehen ist, wird unter Stickstoff eine Lösung von Äthylmagnesiumbromid aus 70 g Magnesium, 320 g Bromäthyl und 800 ccm Äther hergestellt.

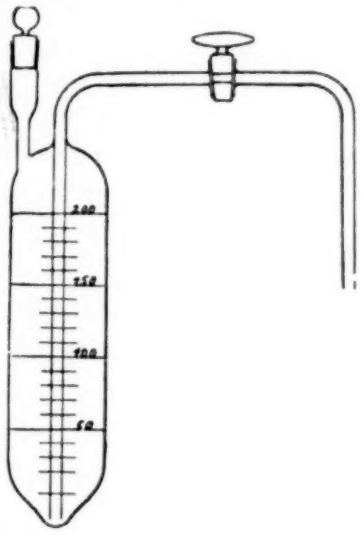
In die schwach siedende Lösung läßt man unter starkem Rühren im Laufe einer Stunde 105 g Borfluoridätherat, das sind etwa 75% der berechneten Menge, eintropfen, wobei man die Temperatur allmählich von 50° bis auf 80° steigert. Nimmt man mehr Borfluoridätherat, so wird die Ausbeute an Bortriäthyl nicht höher, eher geringer, da kein vollständiger Umsatz stattfindet.

Jeder Tropfen Borfluoridätherat reagiert momentan äußerst heftig. Nach beendetem Eintropfen wird noch zwei Stunden unter Erwärmen bis zum mäßigen Sieden weitergerührt, und dann aus dem Dreihalskolben der Äther und das Bortriäthyl, ohne beide zu trennen, am absteigenden Kühler im Stickstoffstrom in einen 1 Liter-Tropftrichter hineindestilliert. Man muß gegen Ende das Ölbad auf 220° erhitzen, um das Bortriäthyl vollständig überzudestillieren. Hierbei tritt stets eine Zersetzung des überschüssigen Äthyl-magnesium-bromids unter Abspaltung von Butan ein (vgl. Krause, a. a. O.).

Der Tropftrichter mit der ätherischen Lösung des Bortriäthyls wird auf einen Claisenkolben aufgesetzt, und dann langsam im Laufe von 2—3 Tagen der Äther bei möglichst niedriger Temperatur (Badtemperatur nicht über 60°) abdestilliert und anschließend das zurückbleibende Bortriäthyl unter Verwendung

[1]) Vgl. Krause u. Nitsche, Ber. 54, 2784 (1921).

der nachstehend skizzierten Vorlage rektifiziert. Man fängt die zwischen 90 und 96° übergehenden Anteile auf.



Die Vorlage ist graduiert, so daß man, da das spezifische Gewicht des Bortriäthyls bekannt ist, aus diesem Gefäß leicht die gewünschte Menge mittels eines Stickstoffstroms in den Reaktionskolben herüberdrücken kann. 1 ccm Bortriäthyl wiegt 0,6961 g (23°).

Man erhält auf die beschriebene Weise eine Ausbeute an Bortriäthyl zwischen 70—90 ccm, entsprechend 80—85% d. Th., bezogen auf Borfluoridätherat. Die Höhe der Ausbeute richtet sich wegen der großen Flüchtigkeit des Bortriäthyls in erster Linie nach der Geschwindigkeit, mit der der Äther abdestilliert wird.

Ausführung der Reduktionen

Die Reduktionen werden in einem 75—100 ccm fassenden Rundkolben mit zwei kurzen direkt aufgesetzten Normalschliffhälsen ausgeführt. Der eine Hals trägt das Gaseinleitungsrohr, auf den andern Hals wird ein Schliffkühler aufgesetzt, der oben mit einem mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehenen Gummistopfen verschlossen ist. Das Bortriäthyl wird nach Entfernung des Kühlers aus der Vorlage mittels eines Stickstoffstromes in das Kölbchen hinübergedrückt, während gleichzeitig dauernd Stickstoff durch die Apparatur streicht.

Die bei der Reaktion entweichenden Gase werden zur Bindung des mitgeführten Bortriäthyls durch eine mit Natronlauge gefüllte Waschflasche gewaschen, und dann entweder in einem graduierten Gasometer aufgefangen, oder — bequemer — zur Absorption des Äthylens durch eine mit Brom und Wasser gefüllte und gekühlte Waschflasche geleitet. Bei den mit Bromal ausgeführten Reduktionen wird zur Kondensation des abgespaltenen Bromäthyls zwischen dem Kühler und der Waschflasche mit Natronlauge eine mit Ätherkohlensäure gekühlte Vorlage zwischengeschaltet.

Nach beendeter Reaktion ersetzt man den Schliffkühler durch einen eingeschliffenen Claisenschen Fraktionieraufsatz mit ebenfalls eingeschliffenem Thermometer, Kapillare und Vorstoß und destilliert nach etwa $1^1/_2$-stündigem Durchleiten von Stickstoff das entstandene Reaktionsprodukt im Vakuum ab.

Ausführung der Analysen

Das Abwiegen der außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen erfolgt in kleinen mit Stickstoff gefüllten und dann gewogenen Kapillarkugeln in der Weise, daß man die Kugeln mit den Kapillarhälsen nach unten in die Substanz einführt, und durch Evakuieren und Aufheben des Vakuums die Substanz mit Stickstoff in die Kugeln hineindrückt, die darauf sofort zugeschmolzen und wieder gewogen werden.

Zur Halogenbestimmung nach Carius wird in das Bombenrohr außer der üblichen Beschickung ein kurzer dicker Glasstab mit eingeschmolzen, mit dessen Hilfe nach dem Zuschmelzen des Rohres die Kapillarkugel mit der Substanz vorsichtig zertrümmert wird. Um Explosionen zu vermeiden, werden die Kügelchen mit der Substanz vor dem Einbringen in das Bombenrohr an der Kapillare abgeschnitten. Nach dem Zuschmelzen läßt man das Rohr 1—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bevor die Kügelchen mit Hilfe des eingeschmolzenen Glasstabes zertrümmert werden.

Zur Borbestimmung wurde die Substanz im allgemeinen gleichfalls im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure oxydiert. In einigen Fällen verfuhren wir folgendermaßen: Die Substanz wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit 50 ccm normaler Kalilauge und 5—10 ccm Perhydrol auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung erwärmt. Dann wird mit normaler Salzsäure eben angesäuert, zur Vertreibung der Kohlensäure noch eine halbe Stunde mit aufgesetztem Kühler erwärmt, darauf mit Kaliumjodid, Kaliumjodat und Thiosulfat neutralisiert und nach Mannitzusatz die Borsäure mit n/10-Natronlauge titriert.

Reduktion von Chloral mit Bortriäthyl

40 g Chloral (1 Mol.) tropfen ziemlich schnell zu 30 g Bortriäthyl (1,1 Mol.). Während des Eintropfens beobachtet man eine starke Abkühlung.

Darauf wird langsam im Ölbad erwärmt[1]). Bei einer Badtemperatur von 60—70° beginnt eine gleichmäßige, bald sehr lebhaft werdende Äthylenentwicklung. Nach dem Nachlassen der Hauptreaktion wird noch $1^1/_2$ Stunden unter allmählicher Temperatursteigerung bis auf 140° erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhört. Erhalten wurden 46 g Äthylenbromid, berechnet 47,4 g.

Das Reaktionsgemisch lieferte bei der Vakuumdestillation 50,3 g Diäthylborsäure-trichloräthylester $(C_2H_5)_2B.O.CH_2.CCl_3$ als farbloses bei 78—79° unter 12 mm Druck siedendes Öl. Seine Beschreibung ist bereits im theoretischen Teil gegeben. Ausbeute: 90% d. Th.

0,6930 g Substanz verbrauchten 37,75 ccm n/10 NaOH. — 0,1080 g Substanz ergaben 0,2137 g AgCl.

$C_6H_{12}OCl_3B$ Ber. B 4,98 Cl 48,95 Gef. B 5,15 Cl 48,95

Spaltung des Esters. 20,6 g Diäthylborsäure-trichloräthylester wurden mit 1,72 ccm Wasser versetzt. Beim Schütteln mischen sich die Komponenten ohne Wärmeentwicklung vollständig. Bei der anschließenden Vakuumdestillation wurden 8,8 g Trichloräthylalkohol vom $Sdp._{17}$ 59—62° und 5,9 g einer unter gewöhnlichem Druck zwischen 80 und 101° siedenden Flüssigkeit erhalten, die zum größten Teil aus Diäthylborsäure besteht. Sie erstarrt vollständig beim Abkühlen auf −40°. Die Reindarstellung der Diäthylborsäure gelang nicht.

Synthese des Esters. Zu 2,5 Bortriäthyl (1 Mol.) werden 6,25 g Trichloräthylalkohol (1 Mol.) gegeben. Beim Erwärmen des Gemisches auf 150° entweicht sehr langsam Äthan. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Es wurden 4 g Diäthylborsäure-trichloräthylester vom $Sdp._{12}$ 78—84° erhalten.

Einwirkung von Bortriäthyl auf Bromal

Reduktion des Bromals mit Bortriäthyl

Ein Gemisch von 38 g Bromal (1 Mol.) und 16 g Bortriäthyl (etwa 1,2 Mol.) werden in einem Thermostaten vier Tage

[1]) Destilliert man das Gemisch aus Bortriäthyl und Chloral sofort nach dem Vermischen im Vakuum, so erhält man die Komponenten unverändert zurück. Das Gemisch aus 13 g Chloral und 11 g Bortriäthyl ergab bei der Vakuumdestillation $Sdp._{55-30}$ 25—30° 23,5 g unverändertes Gemisch.

auf 35—40° erwärmt[1]). Es entweicht ein ganz langsamer, kaum sichtbarer Äthylenstrom, der mit Hilfe von Stickstoff in die mit Brom gefüllte Waschflasche übergetrieben wird. Bereits am zweiten Tage war die vorgelegte theoretische Brommenge entfärbt. Erhalten wurden 23 g Äthylenbromid, berechnet 25,4 g. Das Erwärmen wurde noch zwei Tage fortgesetzt, wobei gegen Schluß die Temperatur bis auf 130° gesteigert wurde. Eine erkennbare Reaktion trat jedoch nicht mehr ein.

Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab folgende Fraktionen:

Fraktion I, $Sdp._{15}$: 45—110° . . . . . 2,5 g
Fraktion II, $Sdp._{12}$: 115—121° . . . . . 39,6 g

Fraktion II stellt den Diäthylborsäure-tribromäthylester, $(C_2H_5)_2.B.OCH_2.CBr_3$, dar und zeigt bei wiederholter Destillation den $Sdp._{12}$ 117—119°. Ausbeute: 75% d. Th.

Der Ester hat einen unangenehmen, an zersetztes Bortriäthyl erinnernden Geruch. An der Luft zersetzt sich das, frisch destilliert wasserhelle, ziemlich leichtflüssige Öl unter Wärmeentwicklung und schließlicher Abscheidung weißer Krystalle von Tribromäthylalkohol.

0,4569 g Substanz verbrauchten 13,55 ccm n/10 NaOH. — 0,3086 g Substanz ergaben 0,4978 g AgBr.

$C_6H_{12}OBr_3B$	Ber.	B 3,08	Br 68,37
	Gef.	„ 3,21	„ 68,64

Die Spaltung des Esters in der oben bei dem chlorierten Ester angegebenen Weise lieferte den Tribromäthylalkohol in nahezu der berechneten Menge.

Zur Synthese des Esters werden 15 g Tribromäthylalkohol auf einmal zu 5 g Bortriäthyl gegeben. In der Kälte

[1]) Destilliert man das Gemisch aus Bortriäthyl und Bromal sofort nach dem Zusammengeben im Vakuum, so erhält man die Komponenten unverändert wieder zurück. Das Gemisch aus 22 g Bromal und 8 g Bortriäthyl ergab bei sofortiger Destillation 8 g Bortriäthyl vom $Sdp._{11}$ 15° und 19 g Bromal vom $Sdp._{11}$ 60—65°. In einem Falle trat aus nicht erkennbaren Gründen schon beim Vermischen der Komponenten bei Zimmertemperatur ein äußerst lebhaftes Aufsieden ein, wobei, ohne Abspaltung von Äthylen, unter Austritt von Bromäthyl der Diäthylborsäure-dibromvinylester in einer Ausbeute von 89% erhalten wurde. Bei späteren Versuchen wurde die gleiche Erscheinung nicht wieder beobachtet.

findet keine Reaktion statt. Bei gelindem Erwärmen löst sich der Tribromäthylalkohol in dem Bortriäthyl auf, und im Laufe von 1—2 Stunden entweichen in langsamem, gleichmäßigem Tempo 1160 ccm Äthan, berechnet 1200 ccm. Der Rückstand lieferte bei der Destillation 15,3 g Diäthylborsäure-tribromäthylester vom $Sdp._{12}$ 117—119°.

Einwirkung von Bortriäthyl auf Bromal in der Wärme. Diäthylborsäure-dibromvinylester

$$(C_2H_5)_2B.O.CH{=}CBr_2$$

35 g Bromal (1 Mol.) tropfen im Laufe von 45 Minuten in 13 g auf etwa 90° erhitztes Bortriäthyl (1 Mol.). Jeder Tropfen bewirkt unter Zischen eine heftige Reaktion ohne nennenswerte Äthylenentwicklung. Erhalten wurden 0,5 g Äthylenbromid = 2% d. Th. Nachdem alles Bromal eingetropft war, wurde destilliert:

Fraktion I, $Sdp._{760}$: 29—70° . . . . . 9 g
Fraktion II, $Sdp._{14}$: 60—80° . . . . . 3 g
Fraktion III, $Sdp._{11}$: 98—99° . . . . . 27 g

Fraktion I siedet bei nochmaliger Destillation bei 40—42° und erweist sich als Bromäthyl. Fraktion III stellt den Diäthylborsäure-dibromvinylester dar. Die Ausbeuten an diesem Ester wechseln und betragen meistens nicht mehr als 40% d. Th. Daneben erhält man mehr oder weniger reichliche Mengen an Diäthylborsäure-tribromäthylester.

0,8214, 0,3106 g Subst.: 1,1646, 0,4354 g AgBr. — 0,5250 g Subst.: 18,45 ccm n/10-NaOH.

$C_6H_{11}OBBr_2$ (269,8)	Ber.	Br 59,27	B 3,92
	Gef.	„ 60,33, 59,65	„ 3,80

Zersetzung des Diäthylborsäure-dibromvinylesters mit Wasser. Beim Schütteln der Verbindung mit Wasser tritt unter starker Selbsterwärmung Zersetzung ein. 10 g der Verbindung wurden bis zum Verschwinden der Farbreaktion mit Fuchsin-Schwefliger-Säure mit Wasserdampf destilliert und das Destillat im Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend extrahiert. Erhalten wurden 7,5 g Dibromacetaldehyd-hydrat vom Schmp. 60—61°; ber. 8,15 g.

Einwirkung von überschüssigem Bromal auf Bortriäthyl

11 g Bortriäthyl (1 Mol.) wurden auf einmal mit 30 g Bromal (2 Mol.) versetzt. Es erfolgt eine plötzliche äußerst stürmische, fast momentan verlaufende Reaktion, wobei reichliche Mengen von Bromäthyl entweichen. Nach dem Aufhören der Hauptreaktion wurde noch $1\,^1/_2$ Stunden auf 120° erhitzt. Es konnte keine Gasentwicklung beobachtet werden. Die Destillation des Reaktionsproduktes lieferte folgende Fraktionen:

Fraktion I, $Sdp._{12}$: 60— 95° . . . . 3 g
Fraktion II, $Sdp._{12}$: 95—105° . . . . 3 g
Fraktion III, $Sdp._{12}$: 165—168° . . . . 17 g

Der Rückstand verkohlte bei etwa 200° Ölbadtemperatur unter plötzlichem, starkem Aufschäumen völlig.

Fraktion II stellt den weiter oben beschriebenen Diäthylborsäure-dibromvinylester, $(C_2H_5)_2B.O.CH = CBr_2$ dar, Fraktion III ein Gemisch von Äthylborsäure-di-dibromvinylester $C_2H_5.B(O.CH = CBr_2)_2$ neben wenig Äthylborsäure-dibromvinyl-tribromäthylester $C_2H_5.B(CH = CBr_2)(CH_2.CBr_3)$ dar.

0,2414 g Subst.: 0,4129 g AgBr. — 0,4968 g Subst.: 8,05 ccm n/10-NaOH.

$C_6H_7O_2BBr_4$ Ber. Br 72,4 B 2,45 Gef. Br 72,78 B 1,78

Bei der Zersetzung der Fraktion III mit Wasser wurden aus 15 g Substanz 13 g Dibromacetaldehydhydrat erhalten, ber. 14,33 g.

Einwirkung von Diäthylborsäure-dibromvinylester auf Bromal

Der Versuch wurde zwecks Aufklärung der komplizierten Vorgänge unternommen, die sich bei der Einwirkung von Bortriäthyl auf überschüssiges Bromal abspielen. Die Reaktion verläuft in folgendem Sinne:

$$(C_2H_5)_2B.O.CH_2{=}CBr_2 + CBr_3.CHO \begin{cases} \xrightarrow{-C_2H_5Br} C_2H_5.B(O.CH{=}CBr_2)_2 \text{ (Hauptreaktion)} \\ \xrightarrow{-C_2H_4} C_2H_5.B(O.CH{=}CBr_2)(O.CH_2{-}CBr_3) \text{ (Nebenreaktion, etwa 13 \%)} \end{cases}$$

18,5 g Diäthylborsäure-dibromvinylester und 19,2 g Bromal werden in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Bei 125° tritt ein heftiges Aufsieden unter geringer Gasentwicklung ein (erhalten 180 ccm Äthylen, entsprechend 12,7 % Reduktion). Nach 5-stündigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch fraktioniert. Fraktion I: $Sdp._3$ 38—72°, 6,4 g; Fraktion II: $Sdp._3$ 138—142°, 22,4 g. In der Tiefkühlvorlage hatten sich 4,25 g Bromäthyl vom Sdp. 38—39° kondensiert.

Fraktion I siedete bei nochmaliger Destillation bei 140 bis 143° unter 3 mm Druck und stellt nahezu reinen Äthylborsäure-di-dibromvinylester, $C_2H_5.B(O.CH{=}CBr_2)_2$, dar.

0,3408 g Subst.: 8,07 ccm n/10-NaOH. — 0,3901 g Subst.: 0,6683 g AgBr.

$C_6H_7O_2BBr_4$ Ber. B 2,45 Br 72,4 Gef. B 2,56 Br 72,73

Einwirkung von Diäthylborsäure-tribromäthylester auf Bromal

Auch dieser Versuch diente der Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Er nahm folgenden Verlauf:

$$(C_2H_5)_2B.O.CH_2.CBr_3 + CBr_3.CHO \begin{cases} \xrightarrow{-C_2H_5Br} C_2H_5.B\begin{cases} O.CH_2.CBr_3 \\ O.CH{=}CBr_2 \end{cases} \quad \text{(I)} \\ \quad \text{(Hauptreaktion)} \\ \xrightarrow{-C_2H_4} C_2H_5.B\begin{cases} O.CH_2.CBr_3 \\ O.CH_2.CBr_3 \end{cases} \quad \text{(II)} \\ \quad \text{(Nebenreaktion, etwa 14,5 \%)} \end{cases}$$

26,3 g Diäthylborsäure-tribromäthylester und 21,1 g Bromal wurden 4 Stunden auf etwa 135° erhitzt. Hierbei wurden 240 ccm Äthylen abgespalten, was einer Reduktion von 14,55 % entspricht. In der Tiefkühlvorlage hatten sich 6,6 g Bromäthyl = 81,45 % d. Th. kondensiert.

Bei der anschließenden Destillation wurden 35 g einer Fraktion vom $Sdp._{1,5-2}$ 146—160° erhalten.

0,3910 g Subst.: 7,45 ccm n/10-NaOH. — 0,4373 g Subst.: 0,8011 g AgBr.

$C_6H_8O_2BBr_5$ (Verbindg. I)	Ber. B 2,07	Br 76,48
$C_6H_9O_2BBr_6$ (Verbindg. II)	„ „ 1,79	„ 79,47
	Gef. „ 2,06	„ 77,96

Danach liegt ein Gemisch von viel Äthylborsäure-tribromäthyl-dibromvinylester (I) und wenig Äthylborsäure-di-tribromäthylester (II) vor. Auf eine Trennung der beiden Substanzen wurde verzichtet.

Bei der Zerlegung mit Wasser wurden aus 10 g der Fraktion erhalten: 3,9 g Tribromäthylalkohol (berechnet für Verbindung I 5,4 g) und 4,4 g Dibromacetaldehyd-hydrat (ber. 4,2 g).

Reduktion von Benzaldehyd mit Bortriäthyl

In 10 g Bortriäthyl (1,1 Mol.) läßt man 10,6 g Benzaldehyd (1 Mol.) eintropfen, wobei eine intensiv gelb-grüne Farbe auftritt. Beim allmählichen Anwärmen des Reaktionsgemisches beginnt beim Siedepunkt des Bortriäthyls (100°) eine langsame Äthylenentwicklung, die durch 4-stündiges Erhitzen unter langsamer Temperatursteigerung bis auf 200° (Ölbadtemperatur) beendet wird. Erhalten wurden 12 g Äthylenbromid (berechnet 18,7 g). Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab 10,3 g Diäthylborsäure-benzylester, $(C_2H_5)_2.B.OCH_2C_6H_5$, vom $Sdp._{16}$ 114—115° als nahezu farbloses Öl, das sich an der Luft unter Oxydation und Erwärmen zersetzt. Ausbeute etwa 60% d. Th.

1,0368 g Substanz verbrauchten 59,2 ccm n/10-NaOH.

$C_{11}H_{17}OB$ Ber. B 6,15 Gef. B 6,18

Zur Spaltung des Esters wurden 8 g mit 100 ccm Methylalkohol versetzt, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Erhalten wurden 4,5 g (berechnet 4,9 g) Benzylalkohol vom Sdp. 199—206°.

Reduktion von p-Chlorbenzaldehyd mit Bortriäthyl

45 g p-Chlorbenzaldehyd (1 Mol.) werden auf einmal in 37 g Bortriäthyl (etwa 1,2 Mol.) eingetragen. Hierbei tritt eine intensiv kanariengelbe Farbe auf. Beim Erwärmen löst sich der Aldehyd in dem Bortriäthyl auf, und bei 60° Badtemperatur beginnt eine mäßige gleichbleibende Äthylenentwicklung, die nach 3stündigem Erhitzen unter Steigerung der Temperatur bis auf 180° beendet wird. Erhalten wurden 7,15 Liter Äthylen (ber. 7 Liter). Bei der anschließenden Vakuumdestillation werden

60,4 g Diäthylborsäure-p-chlorbenzylester, $(C_2H_5)_2.B.OCH_2.C_6H_4.Cl$, vom $Sdp._{16}$ 141,5—142° erhalten (= 89,6 % d. Th.). Der Ester bildet ein farbloses, leicht oxydables Öl von unangenehmem, an zersetztes Bortriäthyl erinnerndem Geruch.

0,1244 g Subst.: 0,0841 g AgCl.

$C_{11}H_{16}OClB$ Ber. Cl 16,85 Gef. Cl 16,72

Die Spaltung des Esters mit Wasser in p-Chlorbenzylalkohol und Diäthylborsäure wird in der nachfolgenden Abhandlung eingehend beschrieben.

Einwirkung von Zinkdiäthyl auf p-Chlorbenzaldehyd

Zu 10 g Zinkdiäthyl (1,1 Mol.) läßt man ziemlich rasch 10 g geschmolzenen p-Chlorbenzaldehyds (1 Mol.) zutropfen. Unter schwacher Selbsterwärmung färbt sich das Gemisch über Gelb-grün nach Orange-braun. Eine Gasentwicklung wurde nicht beobachtet. Beim gelinden Anwärmen setzte plötzlich bei 40° unter Aufschäumen eine heftige Äthylenentwicklung ein, die nach wenigen Sekunden aufhörte, wobei das vorher braungefärbte Reaktionsgemisch nahezu farblos wurde. Durch die heftige Reaktion wurde der größte Teil des Äthylens von dem in der Waschflasche vorgelegten Brom nicht absorbiert, so daß dessen Menge nicht festgestellt werden konnte. Nach weiterem einstündigen Erhitzen auf 100° wurde in der üblichen Weise zersetzt und bei der Aufarbeitung 8,6 g eines Gemisches von p-Chlorbenzylalkohol und p-Chlorphenyläthylcarbinol vom $Sdp._{14}$ 128—130° erhalten. Die Trennung des Gemisches mit Chlorcalcium ergab 3,8 g p-Chlor-phenyl-äthyl-carbinol (= 38% d. Th.) vom $Sdp._{14}$ 129° und 4,5 g p-Chlorbenzylalkohol (= 45% d. Th.) vom Schmp. 73°.

Einwirkung von Äthyl-magnesium-bromid auf p-Chlorbenzaldehyd

Zu einer aus 20,3 g Bromäthyl, 4,86 g Magnesium und 50 ccm Äther bereiteten Lösung von Äthyl-magnesium-bromid (2 Mol.) tropfen bei Zimmertemperatur unter Rühren 14,05 g p-Chlorbenzaldehyd (1 Mol.) in 50 ccm Äther. Es wurde keine erkennbare Reaktion noch Gasentwicklung beobachtet. Nach dem Eintropfen des Aldehyds wurde 2 Stunden zum gelinden

Sieden des Äthers erhitzt, und nach weiterem 12stündigen Stehen bei Zimmertemperatur das Reaktionsgemisch mit Ammoniak und Ammonchlorid zersetzt. Die ätherische Lösung ergab nach dem Aufarbeiten 15 g p-Chlorphenyl-äthylcarbinol vom $Sdp._{14}$ 129° (= 90% d. Th.). Durch Behandeln mit Chlorcalcium ließ sich aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt kein p-Chlorbenzylalkohol isolieren.

Einwirkung von Zinntetraäthyl auf Chloral

5,9 g Chloral (1 Mol.) und 9,4 g Zinntetraäthyl (1 Mol.) wurden in einem mit Stickstoff gefüllten Bombenrohr eingeschmolzen und 3 Stunden auf 155° erhitzt. Bei der anschließenden Destillation wurden die Komponenten neben kleinen Mengen von Zersetzungsprodukten (Triäthylzinnchlorid, Diäthylzinndichlorid) unverändert zurückerhalten. Bei zwei weiteren Versuchen, bei denen die Komponenten im Bombenrohr 4 Stunden auf 230° bzw. 6 Stunden auf 170° erhitzt wurden, trat völlige Verkohlung des Reaktionsgemisches ein.

Ähnlich verlief auch die Einwirkung von Zinntetraäthyl auf Bromal.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Über die Diäthylborsäure

Von **Hans Meerwein** und **Heinz Sönke**

(Eingegangen am 12. Oktober 1936)

Die vorstehend beschriebene Darstellung von Diäthylborsäure-estern und deren glatt verlaufende Spaltung mit Wasser in die entsprechenden Alkohole und Diäthylborsäure

$$(C_2H_5)_2B.OR + H_2O = (C_2H_5)_2B.OH + ROH,$$

gab uns Veranlassung, uns etwas näher mit dieser, bisher nur von Frankland[1]) ganz kurz erwähnten Verbindung zu beschäftigen.

Von den verschiedenen in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Diäthylborsäureestern erwies sich der Diäthylborsäure-p-chlorbenzylester infolge der günstig liegenden Siedepunkte für die Darstellung der Diäthylborsäure am geeignetsten.

Die Diäthylborsäure bildet eine farblose, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit von widerwärtigem, an Bortriäthyl erinnerndem Geruch. Im Gegensatz zum Bortriäthyl erstarrt sie beim Abkühlen zu farblosen Krystallen, Erstarrungspunkt -51 bis -48^0 und entzündet sich nicht an der Luft; $d_4^{20} = 0{,}7921$.

Die Diäthylborsäure ist eine außerordentlich schwache Säure, die in wäßriger Lösung keine normalen Salze zu bilden vermag. Wenn sie trotzdem in methylalkoholischer Lösung bis zum allerdings unscharfen Umschlag gegenüber Thymolphthalein etwa 85 % der berechneten Menge Alkalimethylat verbraucht, so ist dies auf die Bildung komplexer Salze der Formel $\left[(C_2H_5)_2B\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}\right]Me^I$ zurückzuführen. Sie gleicht in

[1]) J. 1876, 469.

dieser Beziehung vollkommen dem Bortriäthyl. Die Reindarstellung derartiger Salze ist uns jedoch infolge ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit nicht gelungen. Auf der Bildung einer komplexen Säure mit koordinativ vierwertigem Bor beruht es auch, daß man die Diäthylborsäure in Gegenwart von Mannit einbasisch titrieren kann. Doch werden auch die Salze dieser komplexen Säure durch Wasser hydrolysiert, so daß die Titration nur in konz. Lösung zu brauchbaren Ergebnissen führt.

Der Siedepunkt der Diäthylborsäure (etwa 80°) liegt überraschenderweise niedriger als derjenige des Bortriäthyls (94°). Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck spaltet sie z. T. Wasser ab unter Bildung des Diäthylboroxyds

$$2\,(C_2H_5)_2B.OH = (C_2H_5)_2.B.O.B_2(CH_5)_2,$$

einer farblosen, bei 142—144° unzersetzt siedenden Flüssigkeit.

Versuche, die Diäthylborsäure durch Einwirkung von Wasser auf Bortriäthyl darzustellen, führte nicht zu einem reinen Produkt. Zwar reagiert das Bortriäthyl beim Erhitzen mit Wasser auf 90—100° unter langsamer Äthanentwicklung, doch war es nicht möglich, aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch die Diäthylborsäure rein zu isolieren.

Ebensowenig hatten Versuche Erfolg, die Diäthylborsäure durch Umsetzung von Bortriäthyl mit Borsäure zu gewinnen. Borsäure, wie auch die Borsäureester reagieren nicht mit Bortriäthyl. Die Boralkyle zeigen demnach in dieser Beziehung ein vom Borwasserstoff abweichendes Verhalten, da sich letzterer nach den Versuchen von Burg und Schlesinger[1]) mit Borsäureestern unter Bildung von Verbindungen der Formel $BH_2.OR$ umsetzt.

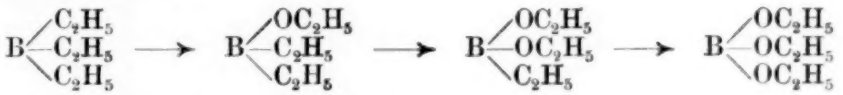
Säurederivate der Diäthylborsäure der allgemeinen Formel $(C_2H_5)_2B.O.CO.R$ ließen sich leicht durch Einwirkung von Säuren auf Bortriäthyl gewinnen. Auf diese Weise wurde das Diäthyl-boracetat $(C_2H_5)_2B.O.CO.CH_3$ und das Diäthyl-o-chlorbenzoat $(C_2H_5)_2B.O.CO.C_6H_4Cl$ dargestellt.

Bei der Einwirkung von Säuren auf Bortriäthyl wird die erste Äthylgruppe sehr leicht abgespalten, die Reaktion geht jedoch unter Äthanabspaltnng weiter, ohne daß ein fester Endpunkt erreicht wird. Dies sei gegenüber den Angaben

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4020 (1933).

von Frankland[1]) hervorgehoben, der angibt, daß das Bortriäthyl selbst bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure nur eine Äthylgruppe verliert.

Schließlich haben wir auch die Franklandschen Versuche über die Produkte der Autoxydation des Bortriäthyls[2]) wiederholt. Hierbei entstehen neben- bzw. nacheinander Diäthylborsäure-äthylester, Äthylborsäure-diäthylester und Borsäuretriäthylester



Im Gegensatz zu Franklands Angaben ist es uns nicht gelungen, den Äthylborsäure-diäthylester in reinem Zustande zu isolieren. Er ist stets vermischt mit den beiden anderen Oxydationsprodukten. Rein erhält man lediglich das Endprodukt der Autoxydation, den Borsäuretriäthylester.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Diäthylborsäure

35,5 g Diäthylborsäure-p-chlorbenzylester werden auf der Schüttelmaschine mit 3,2 ccm Wasser geschüttelt, wobei unter Abscheidung von p-Chlorbenzylalkohol die Umsetzung eintritt. Unter Zwischenschaltung eines Chlorcalciumrohres zum Zurückhalten des Wassers, wird die gebildete Diäthylborsäure i. V. von 1—2 mm abdestilliert und in einer mit Äther–Kohlensäure gekühlten Vorlage kondensiert; erhalten 6,2 g. Der Destillationsrückstand (29,3 g) wird erneut in gleicher Weise mit 2 ccm Wasser behandelt und liefert noch 6,7 g Diäthylborsäure; Gesamtausbeute 12,9 g = 88,9% d. Th. Die Säure wird mit etwas Chlorcalcium getrocknet und erneut destilliert; Siedepunkt$_{75}$ 35—37°. Unter gewöhnlichem Druck siedet die Diäthylborsäure bei etwa 80° unter teilweiser Zersetzung und Übergang in das Diäthylboroxyd.

Die Diäthylborsäure bildet eine farblose, ähnlich wie Bortriäthyl riechende Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Erstarrp. −51 bis −48°. Sie

[1]) Ann. Chem. **124**, 137 (1862).
[2]) A. a. O. S. 139.

ist in Wasser schwer löslich und im Gegensatz zum Bortriäthyl nicht selbstentzündlich.

0,1381 g Subst.: 0,2791 g CO_2, 0,1583 g H_2O. — 0,1069 g Subst.: 30,5 ccm CH_4 (20°, 747 mm).

$C_4H_{11}OB$	Ber.	C 55,88	H 12,9	OH 19,79
	Gef.	„ 55,12	„ 12,82	„ 19,43

Titration der Diäthylborsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Zusatz von Mannit.

0,2745 g Substanz in 10 ccm Wasser und 10 ccm Methylalkohol gelöst verbrauchten nach Zusatz von 3,3 g Mannit 3,07 ccm n/1-NaOH.

$C_4H_{11}OB$ Ber. Äquiv.-Gew. 85,8 Gef. 89,4

Diäthylboroxyd, $(C_2H_5)_2B.O.B(C_2H_5)_2$

7,2 g Diäthylborsäure werden in einem Ladenburgkolben unter gewöhnlichem Druck destilliert. Die Temperatur steigt langsam vom Siedepunkt der Diäthylborsäure (etwa 80°) bis auf 150° an. Von 140—147° gingen 3,9 g eines farblosen Öles über, das bei nochmaliger Destillation bei 142—144° siedete. Zur Entfernung von etwas noch anhaftendem Wasser wird das Diäthylboroxyd mit etwas Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,0839 g Subst.: 1,08 ccm n/1-NaOH (nach Mannitzusatz).

$C_8H_{20}OB_2$ Ber. B 14,06 Gef. B 13,93

Die Substanz zeigte einen Hydroxylgehalt von 0,18%.

Diäthylboracetat, $(C_2H_5)_2B.O.CO.CH_3$

Zu 5,5 g Bortriäthyl läßt man 3,9 g Eisessig langsam zutropfen. Jeder Tropfen bewirkt eine lebhafte Reaktion unter gleichzeitiger Äthanentwicklung. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt auf 90—100°. Beim Abkühlen krystallisiert das Diäthylboracetat in sternförmig angeordneten Nadelbüscheln, die im Vakuum leicht sublimieren; Schmp. 86—87°. An der Luft zerfließt es rasch unter starker Erwärmung, die sich bei etwas größeren Mengen bis zur Entzündung steigert.

Zur Analyse wurde mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, die Essigsäure nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure abgetrieben und im Rückstand die Borsäure in üblicher Weise titriert.

0,2365 g Subst. verbrauchten für Essigsäure 29,42 ccm, für Borsäure 27,31 ccm n/10-NaOH, ber. 29,30 ccm.

Diäthyl-o-chlorbenzoat, $(C_2H_5)_2B.O.CO.C_6H_4Cl$

In 11 g Bortriäthyl werden 9,5 g o-Chlorbenzoesäure portionsweise eingetragen. Unter starker Erwärmung und lebhafter Äthanentwicklung geht die Säure in Lösung. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsgemisch zu strahlenförmig angeordneten langen Nadeln vom Schmp. 50—52°; $Sdp._1$ 96—97°.

Zur Analyse wird mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und die o-Chlorbenzoesäure und Borsäure nebeneinander unter Verwendung von Methylrot bzw. Phenolphthalein-Mannit titriert.

0,3298 g Subst.: 14,83 ccm n/10-NaOH (gegen Methylrot) und 14,81 ccm (gegen Phenolphthalein), ber. 14,70 ccm n/10-NaOH.

Druckfehlerberichtigung

zu H. Wislicenus, Porenviscosimetrie usw., dies. Journ. N. F. **147**,
S. 128, Textzeile 24 von oben lies: Form B (statt Form),
S. 131, Tabelle I (Wasserwert) unter d) lies: 22,5° C (statt 21,5).

Ergebnis des Preisausschreibens der Auerforschungsstiftung

Die Auerforschungsstiftung hatte im Januar dieses Jahres drei Preisaufgaben gestellt (vgl. dies. Journ. (2) **144**, 313).

1. Die Entwicklung eines Gas-Straßengeleuchtes

Von den 16 eingegangenen Lösungen wurde die Einsendung von Dr. Rudolf Sewig, Dozent an der T. H. Dresden, mit dem Preis von **3000.— RM.** ausgezeichnet.

Die drei Arbeiten von: Georg Seelmann, Würzburg, Rudolf Gnadenthür, Köln-Ehrenfeld und Zeiss Ikon A.-G. Goerzwerk, Lichttechnische Abteilung, Berlin-Zehlendorf, enthielten wertvolle Anregungen.

2. Wege zur analytischen Trennung der seltenen Erden

Der Bearbeiter sollte an Hand von eigenen Versuchsdaten zeigen, daß eine Trennung der einzelnen seltenen Erden aus ihren Gemischen mittels analytisch brauchbarer Methoden möglich ist.

Von den vier eingegangenen Lösungen erhielt Dr. A. Brukl vom Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg den Preis von **1000.— RM.**

Die Arbeiten von H. Bommer und A. Koczy wurden je mit einem Preise von **300.— RM.** ausgezeichnet.

3. Beiträge zur möglichst einfachen Darstellung von reinem Ferro-Thor, Nickel-Thor und Cupro-Thor

Thorium ist ein wertvoller Legierungszusatz zu Eisen, Nickel, Kupfer und Aluminium. Da die Reindarstellung des Thoriums schwierig und teuer ist, sollten nicht das Freielement, sondern geeignete Vorlegierungen erzeugt werden, die wesentlich billiger herzustellen sind.

Die eine eingegangene Arbeit konnte nicht mit einem Preise ausgezeichnet werden.

Die Auerforschungsstiftung wird auch im nächsten Jahre wieder durch ein Preisausschreiben die Bearbeitung ähnlicher für unsere Gesamtwirtschaft wichtige Fragen fördern und anregen.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g.
Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany